



Nucléation et formation de nouvelles particules à haute altitude

Clémence Rose

► To cite this version:

Clémence Rose. Nucléation et formation de nouvelles particules à haute altitude. Sciences de la Terre. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2014. Français. NNT : 2014CLF22507 . tel-01162629

HAL Id: tel-01162629

<https://theses.hal.science/tel-01162629>

Submitted on 11 Jun 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'Ordre : D.U. 2507

Université Blaise Pascal

U.F.R Sciences et Technologies

Ecole doctorale des sciences fondamentales

N°802

THESE

Pour obtenir le titre de Docteur ès Sciences de l'Université Blaise Pascal

Spécialité : Physique de l'atmosphère

Présentée et soutenue par

Clémence ROSE

Nucléation et formation de nouvelles particules à haute altitude

Thèse dirigée par : Karine SELLEGRI et Nadine CHAUMERLIAC

Soutenue le 07 Novembre 2014 devant la commission d'examen :

Rapporteurs :	Pr Eric VILLENAVE	EPOC-OASU
	Pr Jean-François DOUSSIN	LISA
Examineurs :	Dr Wolfram BIRMILI	TROPOS
	Pr Paolo LAJ	LGGE
	Pr Alfons SCHWARZENBOECK	LaMP

Remerciements

Après avoir effectué quelques dizaines de routines au puy de Dôme, noirci quelques centaines de pages, analysé des milliers de lignes de données et parcouru l'Europe... il est temps pour moi de prendre quelques minutes pour faire la rétrospective de ces trois dernières années, riches d'enseignement et de rencontres !

Au commencement de cette épopée non préméditée, il y a une réforme ministérielle... à moins que cela ne remonte à la détermination sans faille d'un prof de physique de lycée ! C'est en tout cas lors d'une petite incursion, prudente, que je fais mes premiers pas dans le monde de la recherche au LaMP, aux côtés d'Alfons. C'est à la fois convaincue par ce monde que je viens de découvrir et par ses habitants, intriguée de ce qui s'y passe, que je décide de poursuivre sur cette voie !

Je pense à ce moment-là à Wolfram, qui m'a alors ouvert les portes du labo, malgré quelques appréhensions non dissimulées concernant le virage à 180° que je venais d'effectuer en quelques semaines (« Je croyais que tu voulais préparer l'agreg ?! »)... Je voudrais dans le même temps remercier Nadine, sans qui je n'aurais pas pu me lancer dans cette aventure, et c'est ensuite tout naturellement que je me tourne vers Karine... Je vais essayer ici d'être plus expressive que je ne l'ai été à la fin de ma soutenance mais je dois avouer que tes compliments m'ont énormément touchée, et c'est la gorge serrée que j'ai achevé ces trois heures d'épreuve ! Un grand merci à toi pour ta disponibilité, pour ton aide et ton avis, toujours précieux, tes idées qui m'ont faite avancer. Merci pour la confiance que tu m'as portée, pour cet encadrement savamment dosé dont tu as le secret. Merci pour la compréhension et l'attention dont tu as fait preuve alors que mon moral n'était plus au beau fixe. J'espère que nous serons de nouveau amenées à oeuvrer ensemble pour percer un peu plus les mystères de la nucléation !

Je voudrais ensuite remercier tous les gens avec qui j'ai travaillé. La liste est longue mais certains occupent une place toute particulière. Je pense d'abord à Mickaël : merci pour ta gentillesse, ta disponibilité et ton soutien sans faille face aux déboires du PSM... On n'en est peut-être pas complètement venu à bout mais il a quand même moins de secrets pour nous ! Vient ensuite Jean-Marc : merci pour ta capacité à réparer rapidement les instruments en touchant (presque du premier coup !) du doigt le problème... Et puis, parmi les nombreux bons souvenirs, je me dois de mentionner notre victoire face aux embûches semées par la SNCF ! Je pense alors à David... Tu sais, je ne te l'ai jamais dit, mais j'ai souvent éprouvé beaucoup de compassion lorsque l'agacement devenant insoutenable tu l'as laissé s'échapper de ton bureau ! Je retiendrai aussi cette traversée de la Corse que nous avons faite dans un Scénic regorgeant d'instruments et qui a hurlé au désespoir durant les derniers kilomètres de piste... Un petit mot ensuite pour Aurélie et sa bonne humeur communicative ! Nombreuses sont nos péripéties communes mais une des principales, je crois, reste la balade en kayak et la rencontre qui s'en ait suivie avec les nudistes dont nous avons troublé la quiétude... Viennent alors Evelyn et Eija : c'est avec vous les filles que j'ai fait ma première campagne au puy de Dôme ! Ce fut une belle première !

Parmi les visages qui ont marqué mon quotidien ces trois dernières années, je pense également à Christophe : je retiendrai ton humour et ta rigueur, un dosage savant mais surtout très efficace, à la fois dans le travail et dans la gestion des événements sportifs ! Un petit clin d'oeil s'impose ensuite au SDT... Claude, LABVIEW n'a (presque) plus de secrets pour nous, et merci pour les birds qui apportent un peu d'humour dans ce monde de brutes ! Christian, je me rappellerai de la leçon de changement de roue, et puis aussi de cette folle journée où le coffret « Clémence » (c'est ainsi que tu l'as baptisé!) a enfin atterri sur le toit du chalet !! Et puis il y a mes collègues du bureau 8220, dans lequel les visages se sont succédés, les bons moments aussi ! Maxime, Manu, Aurélien, Delphine, Allison, Anaïs... merci pour cette agréable cohabitation, pleine de discussions hautement enrichissantes! J'en profite également pour glisser un petit mot ici à tous ceux que j'ai croisés et recroisés, d'ici ou d'ailleurs, et qui ont fait partie de cette belle aventure.

Et puis je me dois de terminer ces remerciements « professionnels » par celles qui, très tôt, ont finalement été un peu plus que des collègues, je pense bien sûr à Laëtitia et Sandra, sans oublier la petite dernière, Hélène. Merci à vous les filles pour tous nos bons moments et aussi pour votre soutien et pour les mots justes que vous avez su trouver dans les moments plus délicats.

Le mot de la fin, l'ultime, est bien sûr destiné à ma famille, qui m'a permis d'arriver là où je suis et m'a supportée au quotidien (je sais que ça n'a pas toujours été une partie de plaisir !): ce diplôme de doc, il est un peu pour vous !

C'est donc ainsi que s'achève cette épopée, mais à toute histoire il s'agit de donner une suite...

Tout le monde savait que c'était impossible à faire. Puis un jour quelqu'un est arrivé qui ne le savait pas, et il l'a fait.

Winston Churchill

Chapitre 1 Introduction générale et objectifs de ces travaux de thèse 11

I. Introduction générale	11
II. Objectifs de ces travaux de thèse	13

Chapitre 2 Etat des connaissances..... 16

I. Les particules d'aérosol : depuis leurs sources jusqu'à leur impact sur le climat et la qualité de l'air	17
I.1. Les particules d'aérosol	17
I.1.a. Propriétés principales.....	17
i. La taille	17
ii. La composition chimique	17
iii. La concentration.....	18
I.1.b. Les sources	19
i. Sources primaires	19
ii. Sources secondaires	20
iii. Vue d'ensemble.....	20
I.1.c. Processus de modification de l'aérosol	21
i. Transport et dépôt	21
ii. Transformations induites par le nuage : formation et évaporation des gouttelettes	21
I.2. Impacts principaux des particules d'aérosol : de la santé au climat.....	23
I.2.a. Impact sanitaire.....	23
I.2.b. Le rôle des particules d'aérosol dans le changement climatique	24
i. La problématique récente du changement climatique.....	24
ii. Particules et climat : des interactions complexes	27
II. Eléments de théorie sur la formation de nouvelles particules dans l'atmosphère.....	29
II.1. La nucléation.....	29
II.1.a. Qu'est-ce que la nucléation ?.....	29
II.1.b. Différentes approches théoriques	30

i.	La théorie classique de la nucléation (CNT).....	31
ii.	Les théories cinétiques	32
iii.	Méthode de Monte Carlo et dynamique moléculaire	33
iv.	Density Functional Theory (DFT).....	33
II.1.c.	Précurseurs gazeux et mécanismes de nucléation associés.....	33
i.	Les précurseurs gazeux	34
ii.	Mécanisme de nucléation binaire $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	35
iii.	Mécanisme de nucléation ternaire $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ avec NH_3 ou amines.....	36
iv.	Mécanisme de nucléation binaire $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ assisté par des acides organiques.....	37
v.	Nucléation des oxydes d'iode.....	38
vi.	Nucléation induite par les ions	38
II.2.	Croissance	39
II.2.a.	La coagulation	40
II.2.b.	Condensation et effet Kelvin	40
i.	Le processus de condensation	40
ii.	Le rôle de l'effet Kelvin	41
iii.	Condensation de l'acide sulfurique	42
iv.	Condensation de composés organiques.....	42
II.2.c.	Mécanismes expliquant la croissance des embryons jusqu'au diamètre de Kelvin par des composés organiques.....	43
i.	Théorie Nano-Köhler	43
ii.	Réactions multi-phases ou hétérogènes	44
iii.	Nucléation hétérogène de vapeurs organiques	44
iv.	Adsorption de composés organiques à la surface des embryons	45
v.	Bilan	46
II.3.	Observation de la formation de nouvelles particules en atmosphère naturelle .	46
II.3.a.	Quelques évènements nocturnes.....	46
II.3.b.	Une histoire d'altitude.....	46
i.	La couche limite atmosphérique.....	47
ii.	La troposphère libre	47
II.4.	Modélisation de la formation de nouvelles particules dans l'atmosphère: une tâche complexe nécessaire pour la prévision climatique.....	48

Chapitre 3 Détection et analyse d'évènements de formation de nouvelles particules : instrumentation et méthodes 50

I.	Mesure de la distribution en taille des particules d'aérosol	51
I.1.	<i>Cahier des charges.....</i>	<i>51</i>
I.2.	<i>Méthode de mesure « électrostatique »</i>	<i>52</i>
I.2.a.	<i>Principe de mesure à partir d'un Differential Mobility Analyzer (DMA).....</i>	<i>52</i>
I.2.b.	<i>L'AIS et le NAIS.....</i>	<i>52</i>
I.2.c.	<i>Le SMPS.....</i>	<i>54</i>
I.3.	<i>Méthode de mesure par condensation : le Particle Size Magnifier (PSM).....</i>	<i>55</i>
I.4.	<i>Détection des particules fines : points forts et points faibles des deux méthodes</i>	<i>57</i>
II.	De la mesure LIDAR à la hauteur de couche limite	58
III.	Etude des caractéristiques d'un évènement de formation de nouvelles particules	59
III.1.	<i>Classification des évènements de nucléation.....</i>	<i>59</i>
III.2.	<i>Etude de la croissance des particules.....</i>	<i>60</i>
III.3.	<i>Calcul du taux de formation des particules.....</i>	<i>61</i>
IV.	Prise en compte de la croissance hygroscopique des particules dans les calculs de puits	63
IV.1.	<i>Puits de condensation: méthode de calcul</i>	<i>63</i>
IV.2.	<i>Paramétrisation du HGF pour le puy de Dôme.....</i>	<i>64</i>
IV.3.	<i>Paramétrisation du HGF pour le site de Chacaltaya (CHC)</i>	<i>64</i>

Chapitre 4 La formation de nouvelles particules: un processus fréquent et favorisé à haute altitude..... 66

I.	De nouvelles observations d'un processus fréquent au puy de Dôme	67
I.1.	<i>Le site de mesure</i>	67
I.2.	<i>Observation de la FNP sur le long terme</i>	68
I.3.	<i>Observation d'évènements de FNP en troposphère libre au PDD</i>	70
I.3.a.	<i>Identification des conditions de troposphère libre durant l'hiver 2012</i>	70
I.3.b.	<i>Taux de formation et de croissance des embryons</i>	72
II.	Premières observations de FNP depuis la plus haute station du monde : Chacaltaya, Bolivie	74
II.1.	<i>Le site de mesure</i>	74
II.2.	<i>Observation d'évènements de FNP : fréquence de détection et classification</i>	75
II.3.	<i>Taux de formation des embryons</i>	77
II.4.	<i>Taux de croissance des embryons</i>	79
III.	Etude de la FNP en atmosphère marine dans le bassin Méditerranéen	82
III.1.	<i>Contexte d'étude</i>	82
III.2.	<i>Analyse de la distribution verticale de la FNP au-dessus de la mer dans HYMEX</i>	84
III.2.a.	<i>Points de méthode pour le filtrage des données</i>	84
III.2.b.	<i>Déclenchement de la nucléation favorisé au-dessus de 2000 m</i>	86
III.2.c.	<i>Observation de la croissance des particules dans les masses d'air d'ouest</i>	91
III.3.	<i>Analyse de l'extension horizontale de la FNP durant CHARMEX</i>	95
III.3.a.	<i>Préambule avec les données de HYMEX</i>	95
III.3.b.	<i>Bilan FNP de la campagne CHARMEX</i>	96
III.3.c.	<i>Etude des évènements de FNP détectés simultanément depuis l'ATR-42 et à Ers</i> <i>100</i>	
III.3.d.	<i>Etude des évènements de FNP communs aux deux stations au sol</i>	107

Chapitre 5 Vers une meilleure compréhension du processus de formation de nouvelles particules121

I.	Influence de la charge des embryons dans le processus de FNP	122
I.1.	<i>Rôle déterminant des ions positifs au PDD</i>	122

1.1.a.	Concentration et taille des embryons chargés.....	122
1.1.b.	Calcul du taux d'ionisation des embryons positifs à partir de l'équation d'équilibre de la concentration en embryons	127
1.1.c.	Calcul du taux d'ionisation des embryons positifs à partir de la mesure des sources identifiées.....	131
1.1.d.	Bilan de l'étude	132
1.2.	Contribution majeure des embryons neutres dans la FNP observée en troposphère libre au PDD.....	133
1.2.a.	Concentrations en embryons.....	133
1.2.b.	Taux de formation des embryons.....	136
1.2.c.	Bilan de l'étude	136
II.	Quelques indices sur l'identité des précurseurs gazeux impliqués dans le processus de FNP.....	137
II.1.	L'acide sulfurique : une espèce chimique non déterminante pour la FNP en troposphère libre au PDD.....	137
II.1.a.	Obtention des concentrations en H_2SO_4	137
II.1.b.	Acide sulfurique et FNP : pas de lien évident.....	139
II.1.c.	Bilan de l'étude	140
II.2.	Un rôle supposé des COV biogéniques dans la croissance des particules en Bolivie	141
II.2.a.	Origine et histoire des masses d'air : méthode et résultats préliminaires	141
II.2.b.	Déclenchement de la nucléation favorisé dans les masses d'air océaniques	142
II.2.c.	Croissance des particules favorisée dans les masses d'air d'Amazonie	143
II.2.d.	Bilan de l'étude	144
II.3.	Une implication probable de l'iode dans la FNP en atmosphère marine	145
II.3.a.	Contexte d'étude : objectifs, instrumentation, méthode	145
II.3.b.	La FNP semble favorisée par la présence d'iode	147
II.3.c.	Accroissement de l'activité biologique de l'eau de mer: pas d'impact évident sur la FNP	149
II.3.d.	Bilan de l'étude	149
III.	Influence du puits de condensation sur la FNP.....	150
III.1.	Puits de condensation et altitude	150
III.2.	Puits de condensation et FNP : une histoire d'altitude ?	151
III.2.a.	Phénomène d'enrichissement de la troposphère libre au PDD.....	152
III.2.b.	Evènement de FNP intense observé à haute altitude et à proximité de la côte durant HYMEX.....	153
III.3.	Bilan de l'étude.....	154

Chapitre 6 Contribution de la FNP à la formation de CCN155

I. Méthode d'analyse indirecte de la contribution de la FNP à la formation des CCN	156
I.1. <i>Un outil pour palier à la rareté des mesures directes</i>	156
I.2. <i>Choix de la méthode</i>	156
I.3. <i>Mise en place de la méthode</i>	156
II. Contribution de la FNP à la formation de CCN à Chacaltaya	160
II.1. <i>Première approche</i>	160
II.2. <i>Prise en compte du transport de particules non issues de la nucléation</i>	163
II.3. <i>Bilan de l'étude</i>	165

Chapitre 7 Synthèse et perspectives ..167

I. Synthèse.....	167
II. Perspectives	172

Bibliographie.....176

Annexes: Publications199

I. Annexe 1: “ Long-term observations of cluster ion concentration, sources and sinks in clear sky conditions at the high altitude site of the puy de Dôme, France” (publié dans Atmospheric Chemistry and Physics en Novembre 2013)	199
I.1. <i>Introduction</i>	200
I.2. <i>Measurements and methods</i>	202
I.2.a. <i>Measurement site</i>	202
I.2.b. <i>The Air Ion Spectrometer (AIS)</i>	202
I.2.c. <i>Radon measurements</i>	203

1.2.d. Auxiliary measurements.....	203
1.2.e. Data analysis.....	203
i. The simplified balance equation for small ions.....	203
ii. Nucleation events classification	205
1.3. Results and discussion.....	205
1.3.a. New particle formation event statistics.....	205
1.3.b. Cluster ion concentration and size	207
1.3.c. Positive cluster ion loss and production.....	216
i. Dry and wet sink due to background aerosol	216
ii. Ionization rate calculation from the balance equation.....	221
iii. Estimation of the ionization rate based on radon measurements	223
iv. Sensitivity study on the external radiation contribution to the measured ionization rate	225
1.4. Conclusion	227
II. Annexe 2: “ Major contribution of neutral clusters to new particle formation in the free troposphere” (version révisée du manuscrit publié dans la revue Atmospheric Chemistry and Physics Discussion en Juillet 2014)	230
II.1. Introduction.....	230
II.2. Measurements and methods	232
II.2.a. Measurement site.....	232
II.2.b. Instrumentation.....	232
i. The Neutral cluster and Air Ion Spetromecter (NAIS)	232
ii. The Particle Size Magnifier (PSM).....	232
iii. Atmospheric pressure Interface time of flight mass spectrometer (APi-TOF).....	233
iv. LIDAR measurements.....	233
v. Auxiliary measurements	234
II.2.c. Data analysis	234
i. Sulphuric Acid concentration	234
ii. Boundary layer height determination	235
iii. Particle formation and growth rate calculations.....	236
II.3. Results and discussion.....	236
II.3.a. Charged and neutral cluster concentrations in the free troposphere.....	236
i. Identification of free tropospheric conditions	237
ii. Charged and neutral cluster concentrations	238

iii. Particle formation and growth rates	241
II.3.b. Analysis of the atmospheric conditions promoting particle formation in the free troposphere – Evidence for a free troposphere feeding process	243
i. Description of the atmospheric conditions in each sub-period	244
ii. The role of sulphuric acid	247
iii. Influence of the condensation sink	247
iv. A potential additional effect of temperature and relative humidity?	248
II.4. Conclusion	248
III. Annexe 3: “Frequent nucleation events at the high altitude station of Chacaltaya (5240 m a.s.l.), Bolivia (publié dans la revue Atmospheric Environment en 2015)	250
III.1. Introduction	251
III.2. Measurements	251
III.2.a. Observation site and instruments	251
III.2.b. Data analysis	252
i. New particle formation event classification	252
ii. Particle formation and growth rates	253
III.3. Results and discussion	253
III.3.a. Nucleation and NPF event characteristics and statistics	253
III.3.b. Particle formation and growth rates	256
i. Charged and total particle formation rates	256
ii. Particle growth rate analysis	257
III.3.c. Atmospheric parameters: influence on NPF	259
i. Cloud effect	259
ii. Condensation sink	262
iii. Air mass origin	263
III.4. Conclusion	267
III.5. Supplementary information	268
III.5.a. Measurements and method	268
i. The Neutral cluster and Air Ion Spectrometer (NAIS)	268
ii. The Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)	269
III.5.b. Data analysis	269
i. New particle formation event classification	269
ii. Particle formation and growth rates	270
iii. Parameterization of the hygroscopic growth of aerosol particles	271

iv. Mapping the NPF event characteristics as a function of air mass origin and pathways	271
III.5.c. Results.....	272
IV. Annexe 4: “Airborne measurements of new particle formation in the free troposphere above the Mediterranean Sea during the HYMEX campaign” (soumis à la revue Atmospheric Chemistry and Physics en Janvier 2015).....	275
IV.1. Introduction.....	275
IV.2. Measurements and methods	277
IV.2.a. Instruments on board ATR-42 aircraft.....	277
IV.2.b. Data analysis	277
i. Sea/land mask.....	279
ii. Detection of nucleation events	280
iii. Air mass back trajectories.....	280
IV.3. Results and discussion.....	281
IV.3.a. Observation of nucleation events above the Mediterranean Sea.....	281
i. Horizontal extent	281
ii. Influence of air mass origin – fetch of air masses	282
iii. Vertical extent	284
iv. Why such a vertical extension?.....	286
IV.3.b. Investigation of particle growth at high altitude.....	289
i. Analysis of SMPS particle size distributions.....	289
ii. Origin of night time nanoparticles.....	290
IV.4. Conclusion	291

Index des figures	295
-------------------------	-----

Bilan des activités scientifiques	302
---	-----

Cursus Universitaire	302
Participation à des campagnes de mesure durant la thèse	302
Participation à des workshop/école d’été.....	302
Liste des publications	302

Activités de vulgarisation scientifique	303
---	-----

Chapitre 1 Introduction générale et objectifs de ces travaux de thèse

I. Introduction générale

Septembre 2002, le département du Gard fait face à de terribles inondations qui sont la conséquence de pluies diluviennes survenues dans le cadre d'un épisode méditerranéen. Vingt-deux victimes sont à déplorer, et l'on chiffre les dégâts matériels à plus de 800 millions d'euros. Durant ces épisodes méditerranéens, ou Cévenols, il arrive que sous l'effet de pluies torrentielles, l'eau monte de plusieurs mètres en quelques heures, et que le débit des cours d'eau soit plusieurs milliers de fois supérieur aux valeurs habituelles. Le sud de la France est coutumier de ce genre d'épisodes, et en particulier le Gard, qui aurait connu plus de 500 crues entre le 13^{ème} siècle et 2011. On constate cependant que les dernières années ont été marquées par un nombre important de phénomènes particulièrement significatifs, voire extrêmes, notamment en 1958, 1988, 2002, 2003 et 2005. Plus généralement à l'échelle du globe, l'occurrence d'évènements extrêmes semble avoir été multipliée durant la dernière décennie, avec des conséquences humaines et économiques considérables (Barriopedro et al., 2011; Hong et al., 2011; NOAA, 2011a; 2011b). Le GIEC (Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat) ou IPCC, tout comme l'AEE (Agence Européenne pour l'Environnement), estiment qu'il existe un lien entre le réchauffement climatique auquel nous faisons face actuellement et la multiplication et/ou l'intensification de ces évènements extrêmes.

On définit le réchauffement climatique, au cœur des préoccupations actuelles, comme étant un phénomène d'augmentation de la température moyenne des océans et de l'atmosphère mesuré à l'échelle mondiale et sur plusieurs décennies. Le GIEC affirme que depuis les années 1950, ce réchauffement est principalement dû à l'augmentation des émissions de gaz à effet de serre (GES) d'origine anthropique (IPCC, 2007; 2013). Le rapport émis par le GIEC en 2007 fait état d'une augmentation de la température de surface du globe de +0.74°C entre 1906 et 2005, dont 0.65°C seulement entre 1956 et 2005. L'AEE rapporte qu'en Europe, la décennie 2002-2011 a été la plus chaude depuis que l'on dispose de données météorologiques, avec +1.3°C par rapport à la moyenne préindustrielle, et prévoit qu'après 2050 les températures devraient être supérieures de +2.5 à +4°C par rapport à la moyenne 1961-1990.

Afin de mieux maîtriser ce dérèglement climatique et tenter d'endiguer ses conséquences, il semble en particulier nécessaire de connaître tous les acteurs qui prennent part à la régulation du climat. Si les GES sont les principaux responsables du réchauffement climatique (IPCC, 2007; 2013), d'autres acteurs sont en effet impliqués dans le bilan radiatif terrestre et participent aux variations climatiques, à l'image des particules d'aérosol qui font plus particulièrement l'objet de cette thèse et dont les propriétés principales seront décrites plus amplement dans le Chapitre 2 de ce manuscrit.

Les particules d'aérosol ont, en premier lieu, un impact sur notre santé. Le rapport du programme CAFE (Clean Air for Europe) mené par la commission Européenne entre 2001 et 2006 pour lutter contre la pollution atmosphérique rapporte que les Européens perdent au total 3.7 millions d'années d'espérance de vie à cause des particules fines (diamètre $<2.5\mu\text{m}$, PM_{2.5}), ce qui équivaut à 348 000 décès prématurés par an chez les plus de trente ans. En France, on estime que 42 090 décès par an sont liés à la pollution particulaire. Les résultats d'une autre étude Européenne plus récente, Aphekom, ont été repris dans un rapport de l'Institut de veille sanitaire et rapportent des chiffres qui, même s'ils sont moins alarmistes, doivent être considérés avec attention: pour les 12 millions de personnes ciblées par le programme conduit dans 25 villes d'Europe, une diminution de l'espérance de vie de 3.6 à 7.5 mois selon les villes serait à déplorer à cause des particules fines. On pourrait ainsi éviter 2 900 morts par an si les concentrations moyennes annuelles de PM_{2.5} respectaient les recommandations de l'OMS ($10\mu\text{g m}^{-3}$).

Comme nous l'avons déjà mentionné précédemment, les particules d'aérosol ont également un impact sur le climat et jouent un rôle dans le bilan radiatif terrestre. Ces particules ont un premier effet, dit direct : elles interagissent avec les rayonnements solaire et tellurique, conduisant, selon leur composition chimique, au réchauffement ou au refroidissement de l'atmosphère (Charlson et al., 1991 ; 1992). A l'échelle du globe, il semblerait que le refroidissement soit prépondérant, mais l'intensité qui lui est associée demeure incertaine (-0.27 Wm^{-2} [$-0.77\text{ }0.23$], IPCC, 2013). A cet effet direct s'ajoutent des effets dits indirects, qui concernent les particules susceptibles de servir de noyau de condensation pour la formation des gouttelettes de nuage (CCN) (Twomey, 1977 ; Albrecht, 1989). Les propriétés du nuage (albedo, temps de vie, capacité précipitante) dépendent du nombre et de la taille des gouttelettes qui le constituent, et donc indirectement des particules susceptibles de jouer le rôle de CCN. Dans le cas d'une pollution élevée, la concentration en CCN est augmentée, et, pour un contenu en eau constant, les gouttelettes de nuage sont plus petites et plus nombreuses, conduisant à une augmentation du pouvoir réfléchissant du nuage. Cet effet, tout comme l'effet direct, semble conduire à un phénomène de refroidissement de l'atmosphère, mais l'incertitude qui lui est associée est encore supérieure à celle observée pour l'effet direct (-0.55 Wm^{-2} [$-1.33\text{ }-0.06$], IPCC, 2013).

L'importance des incertitudes précédemment évoquées peut, entre autres, être expliquée par une méconnaissance des sources de particules. Si les sources primaires sont relativement bien connues (ex : Seinfeld and Pandis, 1998), qu'elles soient biogéniques (poussières désertiques, sels marins, cendres volcaniques...) ou anthropiques (ex : combustion), ça n'est pas le cas pour les sources secondaires. Ce sont les particules secondaires issues du processus de nucléation qui focalisent en particulier notre attention dans le cadre de ces travaux de thèse. Elles résultent de la condensation sur elles-mêmes de molécules de gaz conduisant à la formation d'embryons, lesquels sont ensuite grossis dans une seconde étape (Kulmala and Kerminen, 2008). Même si de nombreux travaux de recherche se sont attachés à l'étude de la formation de nouvelles particules (FNP), la théorie permettant d'expliquer ce processus demeure toutefois incertaine, à la fois concernant les espèces gazeuses impliquées et les mécanismes physiques mis en jeu.

De nombreuses observations de ce processus ont été rapportées dans différents environnements, pollués (Brock et al., 2003 ; Wiedensohler et al., 2009), ruraux ou marins, avec un faible niveau de pollution (O'Dowd et al., 2002c ; Suni et al., 2008), polaires (Asmi et al., 2011b) ou bien encore, plus rarement, en altitude (Crumeyrolle et al., 2010; Boulon et al., 2010; Vakkari et al., 2011 ; Hirsikko et al., 2013). Les études menées à haute altitude permettent d'explorer la partie supérieure de la troposphère, et éventuellement la troposphère libre, qui présente des niveaux de pollution diminués par rapport à la couche limite atmosphérique (Manninen et al., 2010). Il est ainsi possible d'étudier les processus de nucléation et de croissance des particules loin des sources immédiates de pollution, souvent synonymes de puits élevés pour la condensation des précurseurs gazeux, mais également lieux privilégiés de formation de ces espèces condensables (McMurry et al., 2005; Fortner et al., 2009). Les particules formées dans cette partie de l'atmosphère peuvent éventuellement être transportées sur de très longues distances (Mattis et al., 2008), augmentant ainsi leur temps de résidence, qui peut alors atteindre plusieurs semaines (Kent et al., 1998), et par conséquent un potentiel effet de ces particules sur le climat. Les particules issues de la nucléation à haute altitude peuvent également être transportées verticalement, constituant une source importante de CCN pour toute la colonne atmosphérique.

Des études utilisant des modèles climatiques ou de microphysique ont déjà essayé de prendre en compte et d'analyser les effets de la FNP, à la fois sur la concentration totale en particules et sur le nombre de CCN dans l'atmosphère (Spracklen et al., 2006,2008 ; Merikanto et al., 2009; Makkonen et al., 2009, 2012). Si l'ensemble de ces travaux s'accordent sur le fait que la prise en compte du processus de FNP permet de mieux reproduire les concentrations et les distributions en taille observées, les résultats obtenus diffèrent de par l'utilisation de paramétrisations variées pour la nucléation. Il en vient que l'obtention de prévisions fiables, nécessaires dans le contexte actuel, requiert une meilleure connaissance du processus ainsi que la validation des modèles par une quantité d'observations plus importante, avec notamment une couverture spatiale élargie, horizontalement mais surtout verticalement.

II. Objectifs de ces travaux de thèse

Les objectifs principaux de ces travaux de thèse sont d'apporter de nouvelles observations de FNP à haute altitude, rarement documentée dans la littérature, d'en extraire des informations relatives à la compréhension des processus de nucléation et de croissance des embryons de particules dans ces environnements particuliers, et d'évaluer l'impact des événements de FNP sur le nombre de particules totales et le nombre de CCN à haute altitude.

Le Chapitre 4 de ce manuscrit est le premier chapitre de résultats. Consacré aux observations de FNP, il présente en premier lieu les statistiques concernant l'occurrence de ce processus ainsi que le type d'événements détectés au puy de Dôme (PDD). L'unicité de cette étude réside dans la longueur de la base de données utilisée (5 ans), la plus étendue à notre connaissance pour la caractérisation d'un site d'altitude. Une seconde étude, également conduite au PDD mais sur une période beaucoup plus courte, est ensuite proposée. Cette étude est complètement novatrice car elle est basée sur l'utilisation d'une instrumentation

récente (PSM) permettant la détection in situ des embryons neutres dès leur formation (~ 1 nm), associée à des mesures LIDAR permettant de situer la station dans les différentes couches atmosphériques (couche limite atmosphérique ou troposphère libre). Les conditions particulières observées durant la période sélectionnée permettent, entre autres, pour la première fois, de mettre en évidence la nucléation d'embryons neutres en troposphère libre. Des mesures réalisées à la station de Chacaltaya (CHC) située en Bolivie, sont ensuite analysées : les statistiques rapportées (fréquence, type d'évènement, taux de formation et de croissance des particules) sont les premières pour cette jeune station, la plus haute du monde, et permettent d' étoffer la base de données, qui demeure pauvre, des mesures conduites dans l'hémisphère sud. La dernière partie de ce chapitre est finalement consacrée à l'étude de la FNP en atmosphère marine : l'extension verticale du processus, permettant de mettre en évidence des altitudes préférentielles d'occurrence de la FNP, est discutée à partir de mesures aéroportées. C'est enfin la combinaison de données aéroportées et de mesures au sol qui est utilisée pour mener une analyse de l'extension horizontale du processus. La richesse de cette étude réside dans le fait que si de nombreux travaux ont été consacrés aux zones côtières, la FNP en zones hauturières a rarement été étudiée dans la littérature.

Afin de répondre à la seconde partie de notre objectif principal, le Chapitre 5 est dédié à l'étude de différents aspects du processus de FNP visant à fournir des éléments de compréhension quant à son déroulement. La première partie du chapitre est consacrée à une étude de la charge des embryons dans le processus de nucléation : cette analyse, conduite sur la base de données étendue du PDD, rapporte en particuliers des statistiques sur les propriétés des embryons positifs (concentration et taille), avec une attention particulière sur les variations de leurs sources et puits en lien avec l'occurrence de la FNP. Une étude ayant pour objectif d'apporter des indices concernant la nature des précurseurs gazeux impliqués dans le processus est ensuite proposée : c'est successivement le rôle de l'acide sulfurique au PDD, le rôle des composés organiques en Bolivie et finalement le rôle des composés iodés en atmosphère marine, qui seront discutés. Enfin, pour clore ce chapitre, et afin d'apporter des éléments d'explication aux fréquences de FNP élevées observées en altitude, sera abordée la question du rôle joué par le puits de condensation.

Je terminerai finalement cette étude avec une approche plus globale de l'impact de la FNP à haute altitude sur la formation de CCN. Dans ce cadre, je décrirai dans le Chapitre 6 de ce manuscrit la mise en place d'une méthode d'analyse basée sur les distributions en taille de l'aérosol à Chacaltaya, à partir de laquelle je quantifierai le nombre de particules formées par nucléation pouvant jouer le rôle de noyau de condensation nuageuse. A la différence des études utilisant des méthodes indirectes précédemment exposées dans la littérature, les travaux conduits ici proposent également une évaluation de la contribution des particules non issues de la FNP mais transportées simultanément sur le site de mesure.

En préambule aux trois chapitres de résultats que nous venons de décrire, les Chapitres 2 et 3 de ce manuscrit présentent le cadre théorique ainsi que les instruments et méthodes de travail utilisés au cours de cette thèse. Plus particulièrement, le Chapitre 2, dans une première partie, approfondit et complète la description des propriétés des particules d'aérosol ébauchée dans cette introduction. La seconde partie de ce chapitre est consacrée

exclusivement à la FNP et propose un état de l'art des connaissances actuelles et observations de ce processus. Le Chapitre 3 présente quant à lui l'instrumentation ainsi que les méthodes d'analyse principales utilisées pour mener ces travaux.

On notera enfin que les articles rédigés à partir des résultats obtenus dans le cadre de cette thèse sont rapportés dans leur intégralité en Annexes.

Chapitre 2 Etat des connaissances

Les particules d'aérosol présentes dans l'air qui nous entoure sont une composante atmosphérique marquée d'une grande diversité. Les propriétés principales qui les caractérisent (taille, concentration et composition chimique) varient notamment en fonction des sources et des processus de modification multiples que peuvent subir les particules lors de leur transport. Durant leur temps de vie, les particules d'aérosol ont des impacts prononcés sur le système atmosphérique, influençant le climat, la chimie atmosphérique, la qualité de l'air, les écosystèmes ou bien encore notre santé. Elles ont un effet direct sur le bilan radiatif terrestre, par absorption et diffusion des rayonnements solaire et tellurique, auquel s'ajoutent des effets indirects : en jouant le rôle de noyaux de condensation et de noyaux glaçogènes, les particules d'aérosol sont déterminantes dans la formation des nuages, leur développement et leur capacité précipitante. Toutefois, ces effets restent aujourd'hui entachés de la plus grande incertitude dans le bilan radiatif terrestre, et sont par conséquent mal pris en compte dans les prévisions climatiques.

La formation de nouvelles particules, à l'origine d'une fraction importante des concentrations en nombre de particules observées dans l'atmosphère, résulte d'une suite complexe de mécanismes qu'il est toutefois possible de scinder en deux étapes principales : la nucléation, qui est l'étape de formation d'embryons thermodynamiquement stables de l'ordre du nanomètre, puis la croissance de ces embryons, en compétition permanente avec leur perte par coagulation sur des particules pré-existantes. Malgré plusieurs décennies de recherche, la compréhension de ces mécanismes reste aujourd'hui incomplète, principalement en raison de la difficulté à caractériser et quantifier ces entités de faible taille.

En complément d'une première partie consacrée à la description détaillée des propriétés et impacts des particules précédemment évoqués, l'objectif de ce second chapitre est, dans une seconde partie, de dresser un bilan non exhaustif des connaissances actuelles concernant la formation de nouvelles particules. Les principales approches théoriques permettant de décrire l'étape de nucléation ainsi que les précurseurs gazeux et mécanismes associés les plus probables sont d'abord présentés, et l'étape de croissance est ensuite décrite dans un second temps, avec une attention particulière pour la contribution des composés organiques. Quelques éléments portant sur les observations préalables d'événements de formation de nouvelles particules dans l'atmosphère sont proposés et la problématique liée à la prise en compte du processus dans les modèles climatiques est finalement abordée.

I. Les particules d'aérosol : depuis leurs sources jusqu'à leur impact sur le climat et la qualité de l'air

I.1. Les particules d'aérosol

I.1.a. Propriétés principales

La formule la plus générale qui peut être donnée pour définir une particule d'aérosol est la suivante : c'est une particule solide ou liquide en suspension dans l'air et dont la vitesse de chute est négligeable, ce qui exclut donc les hydrométéores (gouttes de pluie, flocon de neige...). Une description plus fine de ces particules requiert l'étude de trois caractéristiques principales : leur taille, leur composition chimique et leur concentration, exprimée en nombre ou en masse.

i. La taille

Il existe différentes classifications en taille communément utilisées qui permettent d'étudier des populations de particules dont les diamètres (d_p) peuvent aller de 1 nm à plusieurs dizaines de micromètres. Les classes de tailles, encore appelées modes, sont définies avec une résolution et une répartition qui dépendent de l'étude menée : pour l'analyse d'évènements de FNP, c'est la troisième classification, présentée en rouge sur la Figure 2-1, qui est la plus utilisée car c'est celle qui présente la plus grande résolution dans les petites tailles. Les particules submicroniques sont divisées en trois modes : le mode nucléation caractérise les particules dont le diamètre est inférieur à 20 nm, les particules du mode Aitken ont un diamètre approximativement compris entre 20 et 100 nm, et enfin le mode accumulation est constitué de particules dont le diamètre est supérieur à 100 nm.

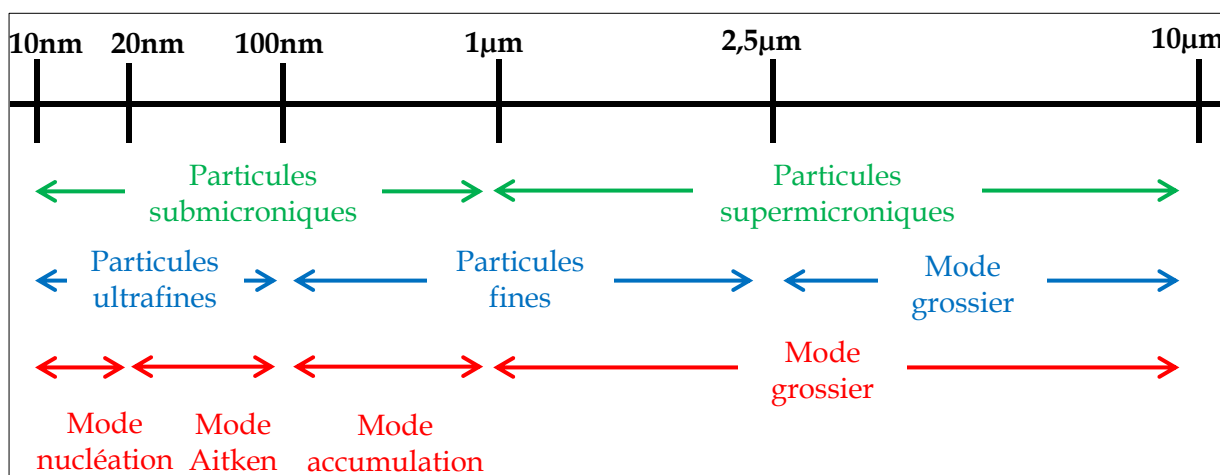


Figure 2-1 Classifications usuelles pour l'étude de la taille des particules d'aérosol.

ii. La composition chimique

Les particules d'aérosol présentes dans l'atmosphère ont des compositions chimiques variées en fonction de leurs sources et des transformations qu'elles subissent durant leur transport. Les principales espèces identifiées lors de l'analyse chimique de ces particules sont les suivantes :

- Sels inorganiques solubles sous forme ionique : sulfate, nitrate, ammonium, sodium... ;
- Composés organiques : alcanes, alcènes, aldéhydes, cétones, alcools, acides, etc... dont la majorité ne sont pas encore identifiés ;
- Carbone élémentaire (EC) ou carbone suie (« Black carbon », abrégé en BC) ;
- Minéraux: principalement des oxydes d'aluminium, silicium, fer, calcium, potassium, magnésium ;
- Eléments trace : principalement des métaux lourds ;
- Eau : la quantité d'eau associée à une particule dépend de son hygroscopicité et de l'humidité relative de l'atmosphère ; au-delà de 80% d'humidité relative, on observe typiquement que plus de la moitié de la masse de la particule est constituée d'eau.

Il est possible de dresser, à l'image des travaux d' Heintzenberg (1989) ou plus récemment de Lanz et al. (2010), un inventaire indicatif des proportions relatives de chacune des familles d'espèces citées précédemment dans la composition des particules en fonction du type d'environnement. Ces travaux indiquent que de manière générale la fraction inorganique (principalement sulfate, nitrate et ammonium) représente entre 40 et 70% de la masse des particules fines. Les composés carbonés (incluant le carbone organique et le carbone élémentaire) représentent quant à eux entre 30 et 60% de la masse totale de l'aérosol. Toutefois, ces proportions moyennes ne sont qu'indicatrices et de grandes variabilités peuvent être observées au sein d'un même environnement. C'est le cas par exemple au puy de Dôme, où la composition chimique des particules présente de fortes variations en fonction des saisons et du type de masse d'air (Freney et al., 2011) .

Tableau 2-1 Ordre de grandeur des concentrations en aérosols typiquement observées en fonction du type d'environnement (d'après le fascicule de travail fourni à l'école d'été « Formation and growth of atmospheric aerosols, Hyytiälä, Août 2012, V.-M., Kerminen)

Lieu	Concentration en nombre (cm ⁻³)	Concentration en masse d _p <10µm (µg.m ⁻³)
Basse troposphère/Couche limite		
• Milieu urbain (proche trafic)	100 000 – 300 000	20 – 100
• Milieu urbain (background)	10 000 – 50 000	20 – 100
• Milieu rural	500 – 10 000	10 – 50
• Milieu marin	200 – 5 000	5 – 20
• Milieu marin reculé	50 – 500	2 – 20
Troposphère libre		
	100 – 100 000	0,02 – 1
Stratosphère (background)		
	1 – 20	0,02 – 0.1

iii. La concentration

Tout comme la composition chimique, la concentration en particules dépend fortement du lieu de mesure. De plus, concentrations en masse et en nombre ne varient pas

de la même manière : en effet, à de faibles concentrations en nombre peuvent correspondre des concentrations en masse importantes. C'est le cas par exemple en milieu marin où l'on observe un mode grossier (ou supermicronique) dont la contribution en nombre est faible mais dont l'apport en masse est significatif. Le Tableau 2-1 présente les concentrations typiques relevées dans différents environnements correspondant à des niveaux de pollution variés. On notera que, comme pour la composition chimique, ces valeurs ne sont données qu'à titre indicatif.

1.1.b. Les sources

Afin de distinguer les particules d'aérosol du point de vue de leur source, il existe deux classifications principales. La première propose de classer les particules selon leur origine, anthropique ou biogénique, alors que la seconde propose de différencier les particules à partir de leur mode d'émission dans l'atmosphère, primaire ou secondaire. Il est finalement possible de combiner les deux classifications pour une description plus complète, les particules primaires et secondaires pouvant être d'origine biogénique ou anthropique.

Tableau 2-2 Sources principales de l'aérosol atmosphérique à l'échelle globale

Sources primaires		Sources secondaires	
Naturelles ou biogéniques			
Sels marins	Tous les océans	Oxydation de monoterpènes	Forêt boréale
Poussières désertiques	Sahara	Sulfates	Oxydation du DMS émis par la surface des océans, oxydation du SO ₂ émis par les volcans
Pollens	Forêt tropicale		
Cendres	Volcans		
Anthropiques			
Suie	Combustion	Oxydation de composés organiques volatiles (COV)	
		Sulfates	Oxydation de SO ₂ émis en Amérique du Nord, Europe, Asie de l'est
		Nitrate, ammonium	

i. Sources primaires

Les aérosols primaires sont des particules émises directement dans l'atmosphère sous forme liquide ou solide. Les aérosols minéraux résultant de l'érosion des sols, les sels marins et les cendres volcaniques constituent les principaux exemples de particules primaires d'origine naturelle. En milieu urbain, l'activité humaine est à l'origine de l'émission d'autres particules primaires : usure des pneumatiques, remise en suspension par le passage de véhicules de particules déposées sur la chaussée, combustion diverses...

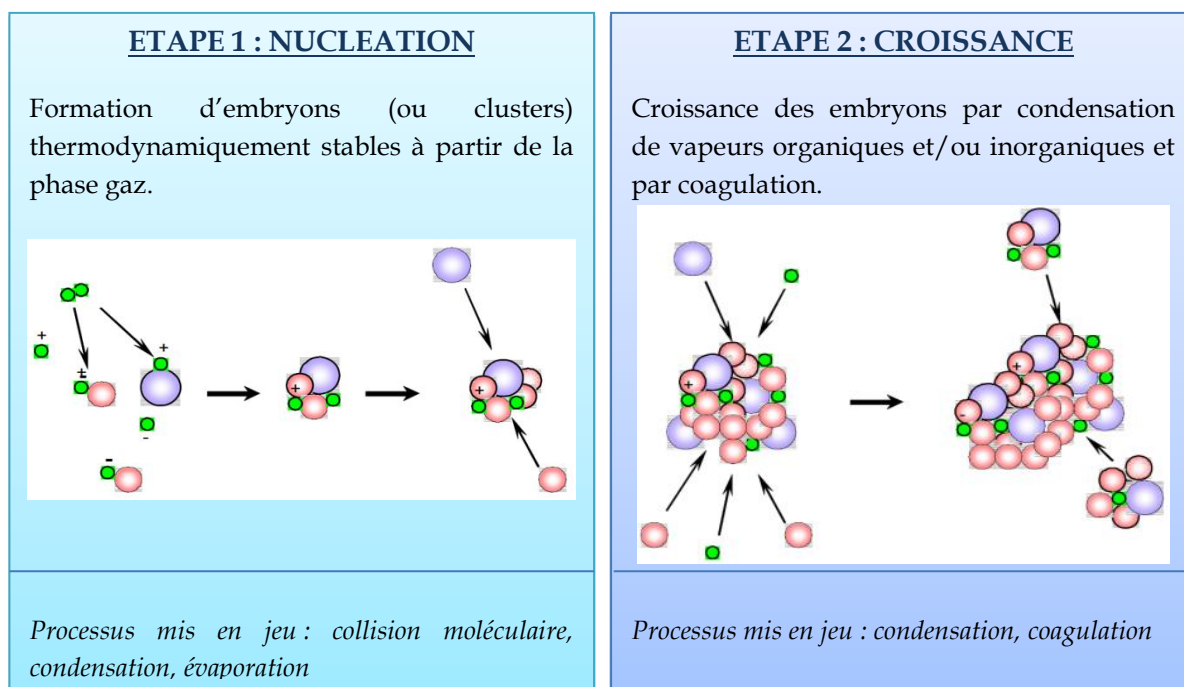


Figure 2-2 Schéma simplifié en deux étapes du processus de formation de nouvelles particules.

ii. Sources secondaires

L'appellation de particules secondaires regroupe trois types de particules. Elle désigne d'abord les particules issues de la nucléation, c'est-à-dire du processus de FNP à partir de la conversion gaz/particule. Elle concerne également les particules préexistantes grossies par condensation de vapeurs à leur surface. Enfin, cette appellation est également utilisée pour décrire la formation de nouveaux composés à partir de réactions chimiques ayant lieu dans les particules préexistantes, ou dans la phase aqueuse d'une gouttelette de nuage. Dans le cas de la nucléation, le nombre de particules est augmenté tandis que la concentration en masse reste sensiblement la même, car les particules formées sont initialement de très petite taille. En cas de condensation ou de réaction chimique, au contraire, la concentration en nombre reste inchangée alors que c'est la concentration en masse qui augmente. L'objet de ce manuscrit est consacré à l'étude de la FNP par nucléation. En particulier, la seconde partie de ce chapitre propose une revue des connaissances actuelles sur ce processus. Il est néanmoins possible de donner un premier schéma simplifié de la FNP, qui se déroule en deux étapes principales illustrées Figure 2-2.

iii. Vue d'ensemble

A l'échelle globale, les émissions naturelles représentent entre 80 et 90% des flux de particules émis en masse (Seinfeld and Pandis, 1998). Cette dominance est en particulier expliquée par l'importance des flux de particules primaires marines et désertiques, qui représentent environ 90% des émissions naturelles. Cette première approche suggère que l'activité humaine n'intervient que pour une fraction de l'ordre de 10 à 20% de la masse d'aérosol émise. Toutefois, une étude approfondie portée sur le nombre et la composition chimique des particules révèle que l'essentiel de l'aérosol fin est d'origine anthropique et que la concentration atmosphérique de certains composés, à l'image des sulfates et des métaux lourds, est principalement due à l'activité humaine (Laj and Sellegri, 2003, et références

inclues). Les contributions des sources primaires et secondaires à la concentration totale en nombre de particules sont estimées par les travaux récents de modélisation de Spracklen et al. (2006) et Makkonen et al. (2012) qui montrent que, dans certaines régions du globe, la FNP contribue significativement à l'augmentation de cette concentration (concentrations pouvant être multipliées par des facteurs allant jusqu'à 300 en Antarctique).

Le Tableau 2-2 dresse une vue d'ensemble des principales sources de particules, primaires et secondaires, anthropiques et biogéniques. L'importance relative de ces sources étant une fois de plus sujette à de fortes variations à échelle locale, aucune donnée quantitative n'est reportée dans ce tableau. Des ordres de grandeurs sont cependant proposés dans la littérature, par exemple dans l'ouvrage de Seinfeld and Pandis (1998).

1.1.c. Processus de modification de l'aérosol

Le temps de vie d'une particule d'aérosol dans l'atmosphère peut varier de quelques jours dans la basse troposphère (couche limite atmosphérique) à quelques mois dans la stratosphère. Durant ce temps de vie, les propriétés principales des particules peuvent être affectées par différents processus. Outre les phénomènes de transport et de dépôt, les transformations induites par le nuage seront abordées dans ce paragraphe. En particulier, le rôle de noyau de condensation joué par les particules d'aérosol dans la formation des gouttelettes de nuage sera exposé. D'autres processus résultant de l'interaction entre les particules et la phase gaz, tels que la condensation et la coagulation, modifient également les propriétés des particules et seront étudiés en détail dans la suite de ce chapitre.

i. Transport et dépôt

Après émission, le mouvement de masses d'air à différentes échelles spatiales et temporelles (vent, turbulence, courants ascendants...) entraîne le déplacement des particules d'aérosol ainsi que leur dilution (verticale et horizontale). Le puits de particules dans l'atmosphère est le dépôt, qui peut être sec ou humide. Dans le cas du dépôt sec, les particules heurtent une surface à laquelle elles restent attachées (sol, mur, végétation...). Ce processus est le puits le plus efficace pour les particules ultrafines et grossières. Dans le cas du dépôt humide, particulièrement efficace pour les particules du mode accumulation (0,1 - 1µm), les particules sont lessivées du réservoir atmosphérique sous forme humide : pluie, neige, brouillard....

ii. Transformations induites par le nuage : formation et évaporation des gouttelettes

Formation des gouttelettes : le rôle de CCN

Lorsque les particules d'aérosol atteignent des tailles suffisantes (>50-100nm), elles peuvent servir de noyau de condensation pour la formation de gouttelettes de nuage (Cloud Condensation Nuclei, abrégé en CCN). La taille des particules est déterminante dans leur capacité à jouer ce rôle (Dusek et al., 2006) et on observe que ce sont principalement les particules du mode accumulation qui participent à la formation des gouttelettes de nuage (Komppula et al., 2005; Asmi et al., 2012). D'autres paramètres entrent toutefois en jeu dans ce processus d'activation : la composition chimique de la particule, son état de mélange et la

sursaturation en vapeur d'eau, comprise entre 0.05% et 0.8% en fonction du type de nuage (souvent inférieure à 0.3%, Seinfeld and Pandis, 1998).

Durant les dernières années, de nombreuses études expérimentales se sont attachées à décrire les variabilités spatiales et temporelles de la concentration en CCN et à comprendre les liens existants entre les propriétés des particules et le processus d'activation (Roberts et al., 2010 ; Wex et al., 2010; Asmi et al., 2012). On observe, par exemple, que les particules qui présentent une fraction organique importante sont faiblement hygroscopiques, et sont donc, pour une taille donnée, plus difficilement activées en CCN (Sellegrri et al., 2003 ; Quinn et al., 2008 ; Asmi et al., 2012). Toutefois, même si ces études montrent bien que la composition chimique des particules peut avoir une importance marquée en influençant en particulier leur hygroscopicité, elles s'accordent sur le rôle prépondérant de la taille des particules (Dusek et al., 2006), en accord avec la théorie. Usuellement, c'est la théorie de Köhler qui est utilisée pour décrire l'activation des particules en gouttelettes de nuage. En particulier, cette théorie indique la sursaturation en vapeur d'eau minimale, ou encore critique, pour qu'une particule, en fonction de sa taille et de son hygroscopicité, soit activée en CCN. Récemment, la théorie de Köhler a été simplifiée en théorie κ -Koehler (Petters and Kreidenweis, 2007) qui décrit la capacité d'un aérosol à jouer le rôle de CCN indépendamment de sa taille par un facteur d'hygroscopicité κ .

Le nombre de particules de taille supérieure au diamètre d'activation détermine directement le nombre de gouttelettes de nuage, dès lors que l'atmosphère est sursaturée en vapeur d'eau. Le nombre de particules présentes dans l'atmosphère est donc un paramètre important pour les propriétés microphysiques des nuages qui y sont formés. Trois sources principales ont été identifiées pour les particules jouant le rôle de CCN : outre les particules primaires, les événements de formation de nouvelles particules régionaux ainsi que les événements locaux qui se déclenchent à proximité de sources intenses produisent une quantité importante de CCN.

En effet, des études menées dans des environnements variés ont montré que le processus de FNP contribuait significativement à la production de CCN (Lihavainen et al., 2003 ; Asmi et al., 2011b ; Kerminen et al., 2012). On estime, à l'aide d'outils de modélisation, qu'à l'échelle globale, 30 à 70% des CCN sont des particules secondaires issues du processus nucléation, avec des variations significatives de cette contribution à l'échelle locale (Spracklen et al., 2008 ; Merikanto et al., 2009 ; Makkonen et al., 2012). L'activité de CCN, au-delà des modifications qu'elle engendre sur le spectre dimensionnel des particules, est également à l'origine d'un impact radiatif encore mal quantifié qui sera discuté dans le paragraphe I.2 de ce chapitre.

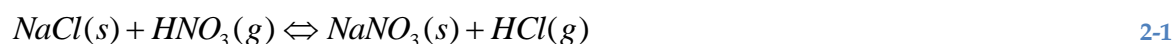
Evaporation des gouttelettes : un avant et un après

Après formation, on distingue deux types de nuage: les nuages non précipitants et les nuages précipitants, qui ne représentent qu'environ 10% de la couverture nuageuse totale. Les nuages non précipitants disparaissent de l'atmosphère par évaporation, et libèrent donc dans le même temps les particules ayant servi à leur formation. La distribution finale de ces particules peut être très différente de la distribution initiale car l'eau du nuage est un

support privilégié pour les réactions aqueuses. Des gaz solubles comme l'acide nitrique, l'ammoniaque, ou encore le dioxyde de soufre (SO₂), sont dissouts dans les gouttelettes de nuage et impliqués dans des réactions chimiques. Une des transformations bien connue est la transformation du SO₂ dissout en sulfate. Durant la phase d'évaporation du nuage, certaines espèces qui étaient dissoutes dans l'eau nuageuse évaporent, alors que d'autres, comme le sulfate, restent en phase particulaire. Ces réactions nuageuses constituent d'ailleurs une source très importante de sulfate (Walcek et al., 1990). Les nuages non précipitants ont également un impact sur les particules dites interstitielles, c'est-à-dire n'ayant pas servi de CCN : ces particules peuvent entrer en collision avec des gouttelettes de nuage et coaguler avec ces dernières. Dans le cas des nuages précipitants, on observe le même type d'effet avec les gouttes de pluie qui collectent des particules lors de leur chute, conduisant à un processus de dépôt humide.

Complément : réactions à la surface des particules

La modification de l'aérosol peut également être provoquée par des réactions chimiques qui se produisent directement à la surface ou à l'intérieur des particules, en dehors du nuage. A titre d'exemple, la réaction suivante est l'une des plus connues :



En conséquence de cette réaction, du nitrate est transféré en phase particulaire et associé au sel de mer ; dans le même temps, de l'acide chlorhydrique est libéré, et les particules d'aérosol qui sont le siège de la réaction apparaissent finalement comme étant déficientes en chlore.

1.2. Impacts principaux des particules d'aérosol : de la santé au climat

1.2.a. Impact sanitaire

En milieu urbain, dans les zones les plus polluées, les particules d'aérosol sont en concentrations telles qu'elles peuvent avoir des effets néfastes sur la santé des populations.

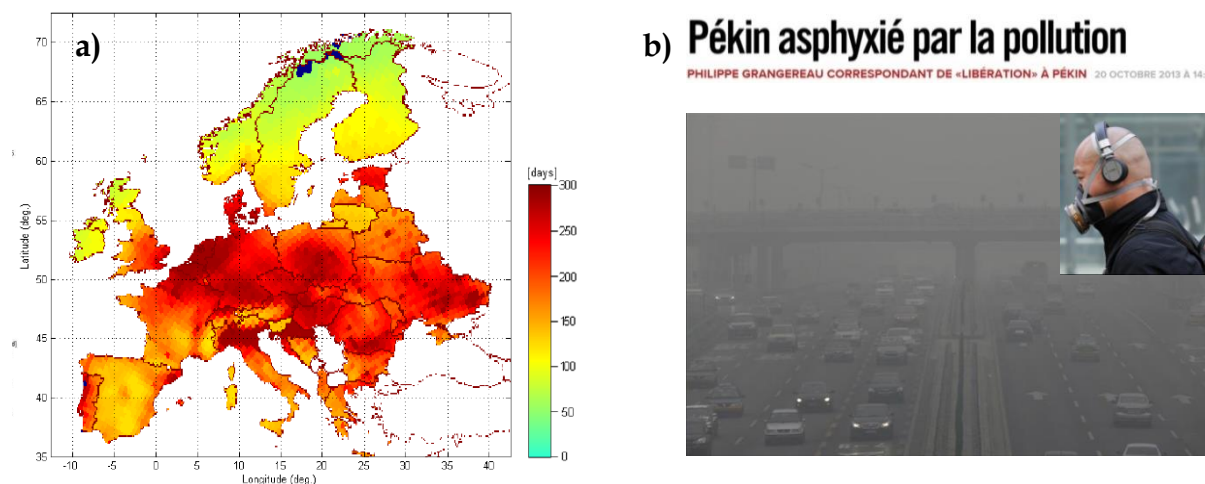


Figure 2-3 Pollution et santé : une problématique mondiale. a) Nombre de jours d'espérance de vie perdus en Europe par exposition aux PM_{2.5} en 2005 ; b) Les taux de pollution record à Pékin font régulièrement la une de l'actualité (Trafic à Pékin le 23 janvier 2013, photo Jason Lee, Reuters ; Port du masque le 2 mai 2013, photo Kim Kyung Hoon, Reuters.).

L'impact sanitaire des particules d'aérosol a fait l'objet de nombreuses études durant les dernières décennies qui ont permis, entre autres, d'identifier le rôle prépondérant du nombre de particules fines et ultra-fines (Seaton et al., 1995; Donaldson et al., 1998 ; Donaldson et al., 2000 ; Oberdorster et al., 2005 ; Jönsson et al., 2013). De par leur faible taille, ces particules sont capables de suivre les lignes de courant de l'air et sont très facilement transportées dans les voies respiratoires. Elles favorisent ainsi la pénétration dans nos organismes de composés toxiques, parfois cancérogènes même à basse concentration. De plus, en irritant les voies respiratoires, les particules d'aérosol permettent des échanges entre les polluants gazeux et particulaires et le réseau sanguin.

L'impact sanitaire des particules d'aérosol est visible dans toutes les zones urbaines de la planète. En Europe, on estime qu'en 2005, l'exposition aux particules d'un diamètre inférieur à 2 μm était responsable de la perte moyenne de 162 jours d'espérance de vie, soit 40% de plus qu'en 1990 (Figure 2-3-a) (Drebszok et al., 2012). En plein essor démographique et économique, l'Asie de l'est est également confrontée aux conséquences d'une pollution grandissante. A titre d'exemple, des taux de pollution records sont régulièrement atteints à Pékin à cause du trafic automobile intense et de la combustion du charbon. Les populations sont contraintes de porter des masques de protection en permanence (Figure 2-3-b).

1.2.b. Le rôle des particules d'aérosol dans le changement climatique

i. La problématique récente du changement climatique

Pollution et qualité de l'air

On peut définir la pollution de l'air comme étant une situation dans laquelle des gaz et des particules de sources anthropiques sont émis en quantités telles qu'ils causent des dommages sur les plantes, les animaux ou toute autre forme de vie, les écosystèmes ou bien encore les constructions (Jacobson, 2002). Toutefois, la pollution de l'air n'est, en réalité, pas une problématique moderne. Il existe en effet différents exemples remontant jusqu'à l'Antiquité qui démontrent de la préoccupation des populations face à des situations inconfortables (Jacobson, 2002; Stern, 1968). Au douzième siècle, Maimonides écrivait : « comparer l'air des villes à l'air des déserts revient à comparer des eaux sales et boueuses à des eaux claires et pures ». Ainsi, historiquement, il semblerait que jusque dans les années 1980, les effets de la pollution aient été principalement observés à travers son impact sur la visibilité, sur la santé humaine et sur l'acidification des eaux et des sols. Ce n'est qu'à partir des années 1990 qu'aurait été introduite la notion de qualité de l'air, liée à une mesure de la concentration des polluants gazeux et des particules.

Différentes politiques de réduction de la pollution ont été conduites à l'échelle nationale durant les dernières années et ont permis la diminution de la concentration de multiples composés. En France, les émissions de SO_2 ont baissé de 85% et celles des oxydes d'azote (NO_x) de 39% depuis les années 1980. Depuis les années 1990, les émissions de COV ont baissé de plus de 40%, la concentration des particules en suspension dans l'air (toutes tailles confondues) de 8%, et la réglementation sur l'essence a fait diminuer les

concentrations en plomb de plus de 96% (données CITEPA). Aux Etats Unis, les travaux de Xing et al. (2013) rapportent également une baisse des émissions de SO₂ (67%), NO_x (48%) ainsi que des particules de diamètre inférieur à 10 et 2.5 µm (PM₁₀ et PM_{2.5}) (50 et 34%, respectivement). A Pékin, les efforts fournis pour réduire les émissions primaires à l'occasion des Jeux Olympiques d'Août 2008 ont permis de diminuer de 41 et 35% les concentrations totales en particules (en nombre et en volume, respectivement) par rapport aux mois d'Août de la période 2004 – 2007 (Wang et al., 2013b).

Toutefois, au-delà des politiques de réduction de la pollution menées individuellement par les états, il semble aujourd'hui nécessaire de mettre en place des politiques communes afin de prendre en compte le transport des polluants, qu'ils soient gazeux ou particulaires. Cette problématique est connue sous l'abréviation anglophone ITAP (Intercontinental Transport of Atmospheric Pollution) et a fait l'objet de travaux récents. L'ITAP joue un rôle plus prononcé dans l'hémisphère nord qui compte trois centres industriels majeurs que sont l'Europe, l'Amérique du nord et l'Asie de l'est. L'ITAP a des conséquences non négligeables, en particulier sur la santé : en effet, le transport de particules fines serait à l'origine de 90 000 décès en 2000. De nombreuses études portent sur le transport de polluants depuis l'Asie de l'est, actuellement en plein essor économique. En particulier, on estime qu'en Amérique du nord, la pollution en particules fine provenant du continent asiatique est équivalente à 15% des émissions locales et que le transport de BC contribue à 75% des concentrations observées (Hadley et al., 2007 ; Yu et al., 2008). De manière générale, les émissions d'Asie de l'est participent à l'augmentation de la concentration de nombreux polluants à l'échelle globale, et le rôle de l'ITAP depuis cette région devrait prendre de l'ampleur dans le futur (Glotsfelty et al., 2013). Cette situation est particulièrement représentative des conflits qui peuvent exister entre les développements économiques et démographiques d'un côté, et la régulation de la qualité de l'air d'un autre côté. Elle démontre également de la nécessité de produire des efforts communs, sous peine de rendre obsolètes les politiques locales.

Qualité de l'air et changement climatique

La préoccupation liée au changement climatique serait, elle, liée à une prise de conscience récente (années 1990) des conséquences irréversibles de l'activité anthropique sur le climat. Quelques auteurs avaient évoqué le réchauffement climatique durant les siècles passés, à l'image de Svante Arrhenius (1896) mais la véritable expression « global warming » ne serait née qu'en 1975 de la bouche de Wallace Broecker. Cette prise de conscience est matérialisée en particulier par la création du GIEC à l'initiative du G7 en 1988, dont la mission principale est d'étudier les principes physiques du changement climatique, ses conséquences et les moyens pour l'atténuer. Pour ce faire, la qualité de l'air et le changement climatique sont traités comme une problématique unique.

La principale constatation qui émane des travaux conduits par le GIEC est qu'il existe naturellement des variations climatiques mais que celles-ci sont largement amplifiées par les activités anthropiques, causant un dérèglement du système climatique et la multiplication d'évènements extrêmes (ex : Champion et al., 2011). Les manifestations actuelles du changement climatique sur les différentes composantes du système climatique sont décrites

dans le dernier rapport du GIEC (2013). Ce document affirme que la température de surface du globe a subi une augmentation de 0.85°C [$0.65 - 1.06$] entre 1880 et 2012 et que la période 1983 – 2012 a été la plus chaude observée depuis 1400 ans. Durant la période 1901 – 2010, on a constaté une augmentation de 0.19 m [$0.17 - 0.21$] du niveau moyen de la mer, résultant à la fois de la dilatation des océans et de la fonte des glaces. Depuis l'ère préindustrielle (1750), l'augmentation de la concentration en dioxyde de carbone (CO_2) est de l'ordre de 40% et les concentrations actuelles n'ont jamais été obtenues durant les 800 000 dernières années. Dans le même temps, l'océan a absorbé 30% du CO_2 d'origine anthropique, subissant en conséquence une acidification. Aujourd'hui, le CO_2 est désigné avec certitude comme étant le principal responsable du réchauffement climatique ($+1.68 \text{ W m}^{-2}$ [$1.33 - 2.03$], Figure 2-4) mais afin d'endiguer le processus, il semble nécessaire aujourd'hui de limiter les émissions de tous les GES (Figure 2-4).

Dans les années à venir, on prévoit une augmentation persistante des températures de surface, et qui pourrait progressivement gagner la profondeur des océans, modifiant ainsi la circulation océanique. Les modifications du cycle de l'eau et du carbone devraient, elles aussi, s'amplifier, avec des conséquences hétérogènes sur les précipitations et une augmentation accrue de l'acidification des océans.

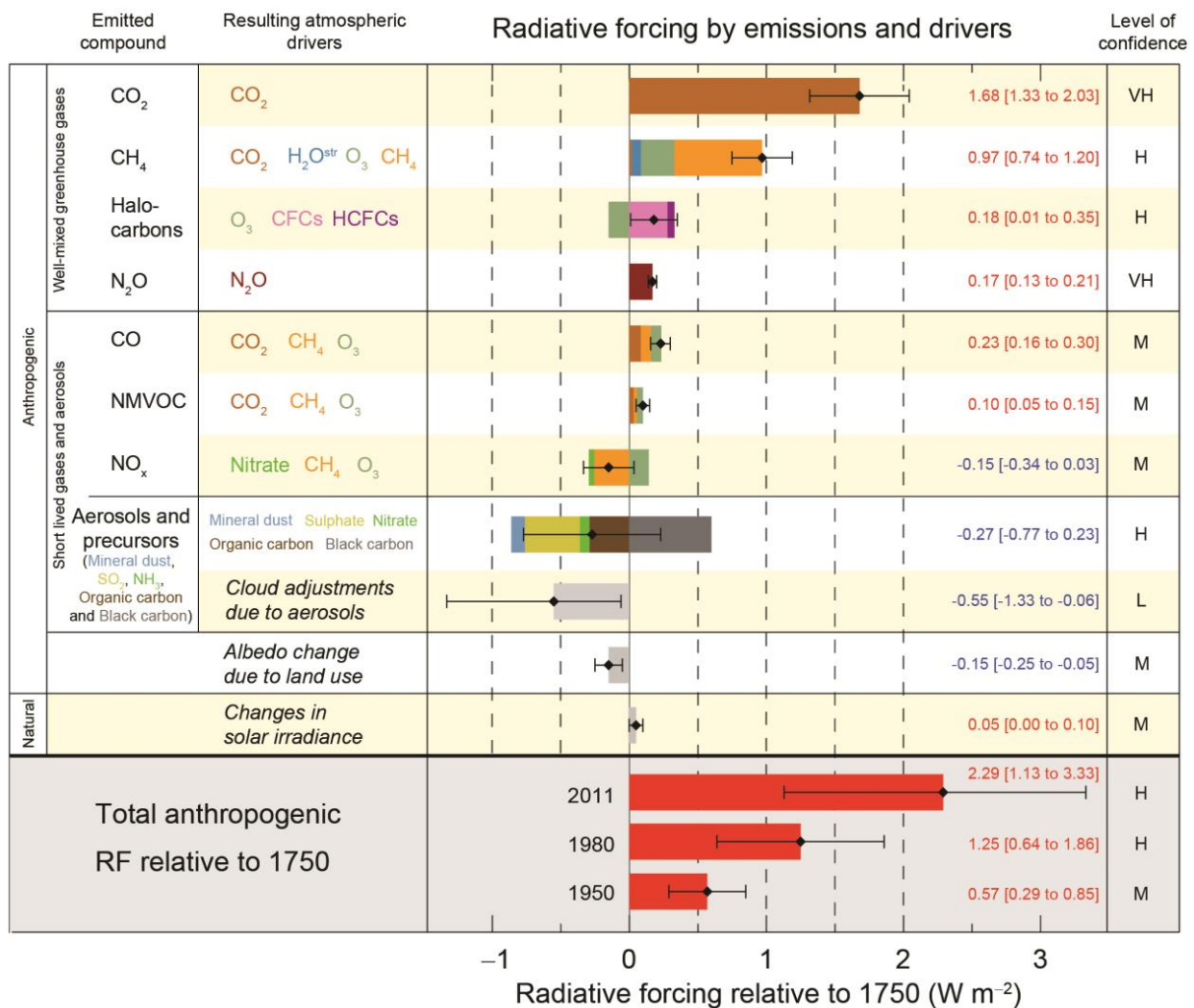


Figure 2-4 Principaux forçages impactant le bilan radiatif terrestre (GIEC, 2013).

ii. Particules et climat : des interactions complexes

Impact radiatif direct

Au-delà de l'impact qu'elle a sur notre visibilité, l'interaction entre la lumière solaire et les particules d'aérosol affecte la quantité d'énergie qui arrive à la surface du globe. A l'échelle de l'atmosphère, les particules absorbent et diffusent le rayonnement solaire incident et absorbent le rayonnement infra-rouge sortant, en contraste avec les GES qui n'influencent que le rayonnement sortant. En milieu urbain, les particules riches en sulfates issues de l'activité humaine diffusent le rayonnement solaire incident et peuvent conduire à des baisses de température significatives à échelles locale et régionale. Au contraire, les particules riches en BC issues des processus de combustion, de par leurs propriétés absorbantes, tendent à un réchauffement de l'atmosphère. Ce premier effet des particules d'aérosol est connu sous le nom d'impact radiatif direct, et a été mis en avant pour la première fois par Charlson et al., (1991, 1992). De par les effets contradictoires observés en fonction de la composition des particules, il est difficile de quantifier la contribution de cet impact dans le bilan radiatif terrestre : à l'échelle globale, il est assorti d'un effet de refroidissement de l'atmosphère, mais dont l'intensité est entachée d'une incertitude importante (-0.27 Wm^{-2} [$-0.77 \text{ } 0.23$], Figure 2-4).

Il semble dans tous les cas illusoire d'envisager une compensation du réchauffement lié au GES par l'impact radiatif direct des particules d'aérosol. En effet, si les GES sont répartis uniformément dans l'atmosphère, ça n'est pas le cas des particules qui présentent de fortes hétérogénéités à la fois spatiales et temporelles (ex : sulfates présents en milieu urbain à proximité des sources, aérosols de combustion essentiellement produit par feux de biomasse durant la saison sèche). De plus, les GES opèrent jour et nuit alors que la diffusion du rayonnement solaire par les particules d'aérosol n'a, par définition, lieu que le jour.

Impact radiatif indirect

A cet impact radiatif direct s'ajoutent des effets dits indirects liés au rôle de CCN joué par certaines particules. Ces effets reposent sur le principe simple selon lequel une augmentation de la concentration en particules entraîne une augmentation du nombre de CCN. Pour un contenu en eau constant, les nuages ainsi formés comportent plus de gouttelettes, mais dont la taille est diminuée, et ont donc un pouvoir réfléchissant (albedo) plus élevé, conduisant à un refroidissement de l'atmosphère. Ce premier effet indirect a été mis en avant par Twomey en 1977. De plus, si la taille des gouttelettes est modifiée, alors la capacité du nuage à précipiter, et donc son temps de vie, sont affectés. La découverte de ce second effet indirect est due à Albrecht (1989). Depuis, de nombreuses études ont rapporté l'impact du nombre de particules sur la taille des gouttelettes de nuage et sur les schémas de précipitation (Rosenfeld et al., 2008). Ces deux effets indirects sont, tout comme l'effet direct, globalement associés à un refroidissement de l'atmosphère, mais le forçage radiatif qui leur correspond est le forçage entaché de l'incertitude la plus élevée (-0.55 Wm^{-2} [$-1.33 \text{ } -0.06$], Figure 2-4).

Rétroactions : toujours plus de complexité !

Le rôle des aérosols dans le changement climatique reste donc aujourd'hui difficile à quantifier, et la complexité des interactions entre les particules et le climat est encore accrue par l'existence de rétroactions. L'objectif ici n'est pas de toutes les mentionner mais plutôt de donner un aperçu, à partir d'un exemple, de la difficulté à élaborer des modèles climatiques prenant en compte des effets qui se complètent ou s'opposent. L'exemple choisi décrit une rétroaction qui concerne la FNP, sujet central de ce manuscrit.

L'élévation de la température de surface du globe associée au réchauffement climatique s'accompagne d'une augmentation des émissions de COV biogéniques (BCOV) et de DMS. Il est attendu que l'intensification de ces émissions, en favorisant le processus de nucléation, conduise à une augmentation de la concentration en particules. Par conséquent on devrait assister à une augmentation du nombre de CCN, donc de la réflectivité des nuages et, à terme, à un refroidissement de l'atmosphère. C'est pourquoi la rétroaction associée aux BCOV et au DMS est dite négative (elle s'oppose à la perturbation originale). Toutefois, cette première approche semble être incomplète car une régulation future du climat ne peut être basée seulement sur les émissions naturelles et doit prendre en compte l'évolution des émissions anthropiques.

Dans le cadre de leurs travaux de modélisation, Makkonen et al. (2012) considère conjointement l'évolution de paramètres anthropiques et biogéniques pour évaluer le forçage radiatif associé aux particules d'aérosol (Figure 2-5). Actuellement, ce forçage radiatif est largement contrôlé par la FNP. La mise en place de politiques de réduction drastique des émissions de SO₂ devrait, en limitant le déroulement de la nucléation, participer à la

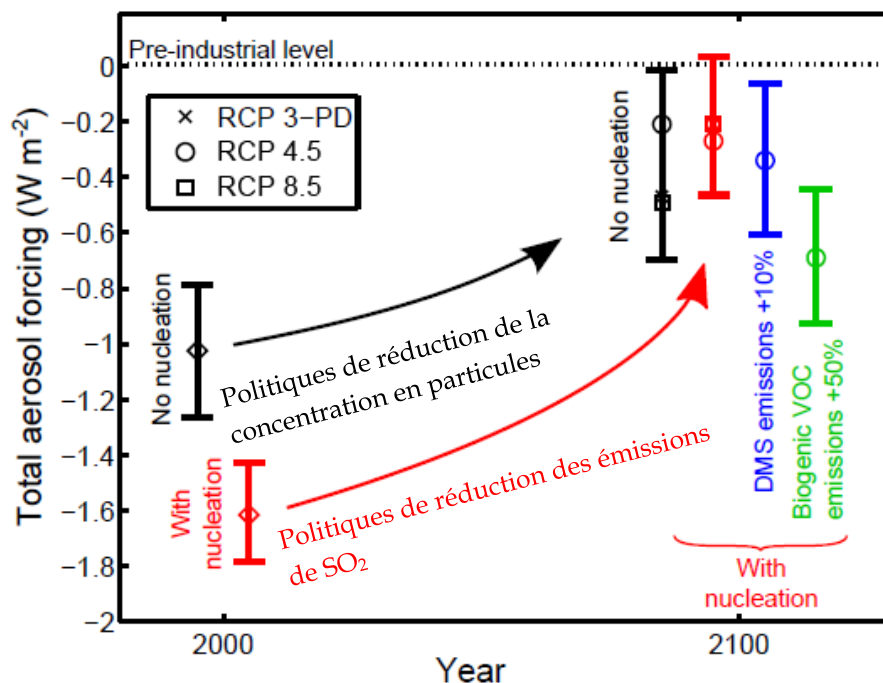


Figure 2-5 Impacts conjoints 1) des politiques de réduction des émissions de particules et de SO₂ et 2) de l'augmentation des concentrations en BCOV et DMS due au réchauffement climatique sur le forçage total lié aux particules d'aérosol.

diminution des concentrations en particules, et donc en CCN. L'intensification des émissions de BCOV et de DMS prévue dans le même temps ne devrait pas parvenir à inverser cette tendance. On s'attend ainsi, d'ici 2100, à observer une très forte atténuation de l'effet de refroidissement des particules, dont les concentrations devraient être proches de celles de l'ère préindustrielle. Les travaux récents de Ahlm et al. (2013) réalisent une projection à plus court terme (2030) focalisée sur l'Europe et rapportent des conclusions similaires : le nombre total de particules devrait diminuer de 30 à 70% entre 2008 et 2030 (réduction de la nucléation liée à la réduction de SO_2) et le nombre de particules supérieures à 100 nm, indicateur du nombre de CCN, de 40 à 70% (à la fois moins de croissance par condensation et réduction des émissions primaires). Si les auteurs soulignent les bénéfices d'une pollution diminuée pour notre santé, ils insistent également sur une potentielle disparition de l'impact radiatif négatif associé aux particules d'aérosol, et en particulier sur l'amplification du réchauffement du climat qui s'en suivrait (Andreae et al., 2005).

II. **Éléments de théorie sur la formation de nouvelles particules dans l'atmosphère**

II.1. *La nucléation*

II.1.a. *Qu'est-ce que la nucléation ?*

La nucléation est définie comme la formation d'embryons multi-moléculaires représentant la création d'une nouvelle phase à travers la transformation vapeur \rightarrow phase condensée. La formation des embryons est obtenue par collisions et réarrangements aléatoires d'atomes ou de molécules de gaz. A ce processus est associée une barrière d'énergie libre ΔG qui nécessite d'être surmontée avant d'atteindre un équilibre thermodynamique stable (Figure 2-6). La nucléation de nouvelles particules dans l'atmosphère à partir de vapeurs est, dans son principe, analogue à d'autre processus de nucléation, comme la congélation de liquide ou encore la cristallisation de solutions sursaturées. Le point commun à ces différents processus de nucléation est qu'il existe une surface autour du noyau critique qui sépare les propriétés de ce noyau de celles de la phase initiale.

D'un point de vue énergétique, la variation d'énergie libre associée à la formation de l'embryon augmente avec la taille jusqu'au rayon critique, où elle atteint sa valeur maximale avant de décroître ensuite (Figure 2-6). C'est principalement la création d'une nouvelle surface, ou interface, associée à la formation des embryons qui explique l'existence de cette barrière d'énergie. Le temps de vie des embryons est très court, mais comme le nombre d'embryons qui se forment et évaporent en permanence est très grand, certains d'entre eux parviennent à atteindre la taille critique pour grossir ensuite spontanément. La formation d'un embryon peut être homogène au sein de la phase gazeuse (nucléation homogène), ou bien hétérogène lorsqu'elle a lieu sur des noyaux préexistants (nanoparticules ou ions). Dans ce dernier cas, la barrière d'énergie à franchir est abaissée.

Lorsqu'une seule vapeur est impliquée dans le processus, on parle de nucléation homomoléculaire. Au contraire, lorsque plusieurs espèces gazeuses sont impliquées dans la formation des embryons, on parle de nucléation hétéromoléculaire. La nucléation homogène homomoléculaire requiert de très fortes sursaturations en vapeur; c'est pour cela que la formation des gouttelettes de nuage dans l'atmosphère se fait par nucléation homomoléculaire hétérogène de vapeur d'eau sur des noyaux préexistants, appelés noyaux de condensation. La nucléation homogène des particules dans l'atmosphère est toujours hétéromoléculaire, impliquant deux (binaire), trois (ternaire) ou éventuellement plus de vapeurs qui interagissent.

II.1.b. Différentes approches théoriques

En l'absence de surface préexistante, la formation d'une nouvelle phase survient grâce aux fluctuations aléatoires de la densité de vapeur, conduisant à la formation d'embryons qui peuvent grossir ou se désintégrer par gain ou perte de molécules. La formation des embryons peut être décrite simplement par un processus cinétique réversible en étapes :



Où A_{i-1} représente un monomère qui vient grossir l'embryon C_{i-1} à l'étape $i-1$ et k_i^- et k_i^+ représentent les constantes de dissociation et de formation de l'embryon, respectivement. Une théorie complète de la nucléation, incluant les mécanismes et les taux de croissance et de désintégration des embryons, peut être établie pour décrire l'évolution de la population en embryons. En fonction des hypothèses et des approximations retenues, il existe trois grands types d'approche théorique qui ont été développées pour expliquer la nucléation. Les théories phénoménologiques, à l'image de la théorie classique de la nucléation, proposent de

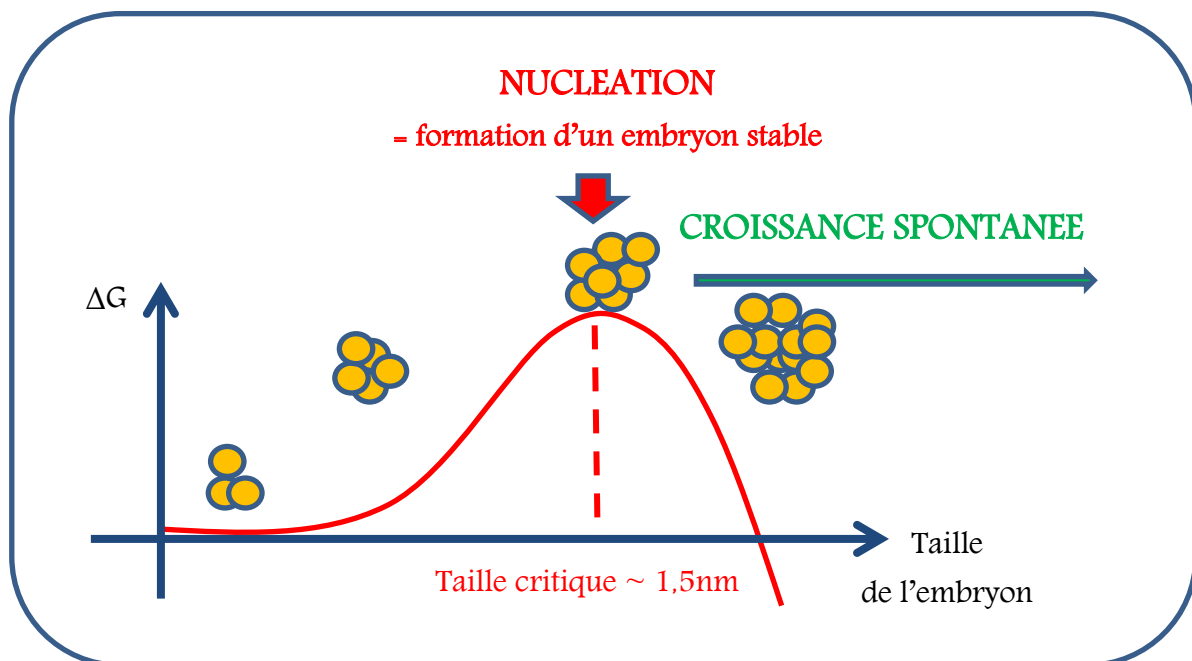


Figure 2-6 Variation de l'énergie libre ΔG associée à la formation d'un embryon en fonction du diamètre de l'embryon.

calculer l'énergie libre de formation de l'embryon critique à partir de propriétés macroscopiques, telles que la tension de surface et la densité du liquide. Les théories cinétiques proposent d'obtenir la distribution en embryons ainsi que le taux de nucléation par le calcul de constantes de réactions liées à la croissance et à la décomposition des embryons en excluant toute évaluation d'énergie libre de formation à partir de propriétés macroscopiques. Enfin, il existe des approches à l'échelle moléculaire à l'image de la dynamique moléculaire, la simulation Monte Carlo et la DFT (Density Functional Theory) qui se proposent de déterminer la structure de l'embryon ainsi que son énergie libre de formation. La suite de ce paragraphe décrit complètement la théorie classique et apporte quelques éléments sur les autres théories citées.

i. La théorie classique de la nucléation (CNT)

La théorie classique de la nucléation (CNT) a été formulée à l'origine par Becker and Döring (1935) et Frenkel (1939). L'approche phénoménologique de cette théorie décrit le processus de nucléation en termes de changement d'énergie libre d'un système lié au transfert de i molécules gazeuses vers un embryon j -mère de rayon r , comme illustré sur la Figure 2-6. Cette variation d'énergie libre ΔG est exprimée par l'équation suivante :

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma - ikT \ln S \quad 2-3$$

Où $S(T) = P_A / P_{A,sat}(T)$ représente la sursaturation de l'espèce A, P_A étant la pression de vapeur de l'espèce A dans la phase gaz et $P_{A,sat}(T)$ la pression de vapeur saturante de l'espèce A à la température T , σ représente la tension de surface et k la constante de Boltzmann. L'équation 2-3 est une forme de l'équation de Kelvin qui décrit l'augmentation de la pression de vapeur saturante d'une espèce au-dessus d'une surface sphérique par rapport à une surface plane. Bien que l'embryon ne contienne qu'un nombre restreint de molécules, la CNT fait l'hypothèse qu'il possède une enveloppe bien définie et qu'il présente les mêmes propriétés physiques et chimiques que l'ensemble macroscopique.

Il apparaît ainsi, d'après l'équation 2-3 que la variation d'énergie libre qui accompagne la formation d'un i -mère contient deux termes. Le premier terme correspond à l'énergie associée à la formation de la surface du i -mère de rayon de courbure r et de tension de surface σ : ce terme est toujours positif car la formation d'une nouvelle surface nécessite un apport d'énergie. Le second terme correspond au changement de phase et dépend de la sursaturation. Si $S < 1$ (vapeur sous saturée), les deux termes du second membre de l'équation 2-3 sont positifs et la variation d'énergie associée à la formation de l'embryon augmente avec le rayon. Par contre, si $S > 1$ (vapeur sursaturée), la contribution du premier terme reste positive mais celle du second terme devient négative. Pour les petites valeurs de r , le premier terme ($\sim r^2$) domine et le comportement de ΔG est similaire au cas où $S < 1$. Lorsque r augmente, c'est le second terme ($\sim r^3$) qui domine ; ΔG atteint alors un maximum ΔG^* pour $r = r^*$ (i^* molécules) et décroît ensuite. Le i^* -mère est alors en équilibre métastable avec la vapeur, au sommet de la courbe d'énergie : si une molécule supplémentaire vient s'attacher à lui alors il franchit ce maximum d'énergie et grossit spontanément ; au contraire, si une molécule s'évapore alors l'embryon ne parvient pas à franchir la barrière d'énergie et s'évapore. C'est par définition le franchissement de la barrière d'énergie ΔG^* et le passage de

la taille critique r^* qui constituent le processus de nucléation. Les valeurs de ΔG^* et r^* sont obtenues en annulant la dérivée partielle de ΔG par rapport à r :

$$r^* = \frac{2\sigma v_m}{kT \ln S} \quad 2-4$$

$$\Delta G^* = \frac{4\pi}{3} \sigma r^{*2} \quad 2-5$$

Où v_m représente le volume d'une molécule. On définit le taux de nucléation comme étant le nombre d'embryons qui franchissent la barrière d'énergie par unité de volume et de temps. Une augmentation de la sursaturation permet d'abaisser le rayon critique et la barrière d'énergie, conduisant à un taux de nucléation plus élevé.

La théorie classique a pour la première fois été appliquée à la nucléation homogène binaire par Flood (1934). La variation d'énergie associée à la formation d'un embryon critique à partir de deux vapeurs différentes dépend de la concentration de ces deux vapeurs. L'embryon critique correspond au plus petit embryon pour lequel la croissance par l'ajout d'une molécule de l'une ou l'autre des vapeurs est un processus spontané.

Le principal avantage de la théorie classique réside dans sa simplicité, car elle utilise des propriétés macroscopiques déjà disponibles pour de nombreuses substances. Toutefois, si la théorie classique permet assez bien d'estimer les sursaturations critiques, elle parvient mal à restituer les taux de nucléation, pour lesquels on observe des différences de plusieurs ordres de grandeur avec les taux mesurés. En particulier, les taux de nucléation sont sous-estimés à faible température et surestimés à haute température (Hung et al., 1989). Ce sont les hypothèses qui sont utilisées à la base de cette théorie (embryon assimilé à une gouttelette sphérique, enveloppe bien définie, propriétés similaires à celles de la phase macroscopique) qui sont principalement responsables des différences observées (Merikanto et al., 2007b). En effet, il semble peu probable que les propriétés (en particulier la tension de surface) d'un embryon contenant quelques molécules soient assimilables à celles de la même substance à l'échelle macroscopique. L'adéquation entre l'expérience et la théorie classique peut être améliorée en utilisant des énergies libres pour les embryons obtenues à partir de calculs quantiques (Du et al., 2009).

ii. Les théories cinétiques

Il existe de nombreuses théories cinétiques qui se proposent de calculer le taux de nucléation à partir des constantes de formation et de décomposition des embryons sans faire appel aux énergies de formation et aux tensions de surface. Deux exemples de méthode sont rapidement présentés ici.

La méthode de Ruckenstein (1991) est basée sur le calcul des taux de formation et de décomposition indépendamment par la résolution de l'équation de Smoluchowski, qui décrit le mouvement d'une molécule de gaz dans un potentiel à proximité de l'embryon. La théorie de nucléation dynamique, due à Kathmann (2006, 2009), traite la nucléation de la vapeur comme une suite de collisions binaires entre une molécule de gaz et l'embryon.

Dans les deux cas, le calcul du taux de nucléation fait appel à une prise en compte explicite des interactions entre les molécules impliquées afin d'obtenir les paramètres permettant de résoudre les équations cinétiques décrivant l'évolution de l'embryon. Les énergies d'interaction utilisées sont dérivées de potentiels analytiques ou bien obtenues à partir de calculs de structures électroniques *ab initio*.

iii. Méthode de Monte Carlo et dynamique moléculaire

La méthode de Monte Carlo est une méthode stochastique qui simule l'évolution d'un ensemble de molécules en étudiant une molécule à la fois, acceptant ou rejetant les configurations adoptées par celle-ci suivant des critères prédéfinis. La dynamique moléculaire utilise quant à elle les lois de Newton pour simuler explicitement les trajectoires des molécules de gaz subissant le changement de phase. Ces trajectoires sont déterminées par des positions initiales et des moments moléculaires imposés ainsi que par les potentiels intermoléculaires. La présence d'un embryon dans la nouvelle phase est par exemple détectée grâce à la densité moléculaire, le nombre de liaisons par molécules ou encore le potentiel chimique des molécules dans la nouvelle phase.

Ces deux méthodes nécessitent la connaissance d'un potentiel intermoléculaire réaliste. Le potentiel de Lennard – Jones est le plus communément utilisé mais il ne convient pas aux molécules impliquées dans la nucléation. D'autres potentiels plus évolués ont donc été développés, comme les TIP (Transferable Intermolecular Potentials, ex : Jorgensen et al., 1983). Toutefois, si ces potentiels permettent bien de retrouver la dépendance en température du taux de nucléation observée expérimentalement, ils ne parviennent pas à restituer les valeurs attendues des taux de nucléation (Merikanto et al., 2004).

iv. Density Functional Theory (DFT)

Cette théorie assimile les précurseurs gazeux à un fluide inhomogène. L'interface entre l'embryon et la phase initiale a une épaisseur finie et est caractérisée par un profil de densité. Toutefois, contrairement à la CNT, la densité au centre de l'embryon n'est pas contrainte à être égale à celle de la phase macroscopique. A l'interface, le profil de densité est tel que les propriétés de la vapeur sont retrouvées lorsque l'on s'éloigne de l'embryon. Contrairement à la dynamique moléculaire qui étudie les interactions de toutes les molécules du système, la DFT se contente d'analyser les interactions entre une molécule donnée et le potentiel moyen créé par le reste des molécules. Ainsi, la DFT se place à une échelle macroscopique dans le sens où elle utilise une distribution de densité moyenne plutôt que les coordonnées atomiques des précurseurs mais elle considère des effets qui sont caractéristiques de l'échelle moléculaire. La DFT permet le traitement de systèmes complexes pertinents dans l'étude de la nucléation atmosphérique.

II.1.c. Précurseurs gazeux et mécanismes de nucléation associés

L'identité des espèces chimiques gazeuses impliquées dans le processus de nucléation reste aujourd'hui incertaine. Toutefois, certains précurseurs ont été identifiés comme jouant un rôle important. L'objectif de ce paragraphe est de les mentionner individuellement et de donner ensuite les associations principalement envisagées dans l'atmosphère, qui varient selon les environnements étudiés.

i. Les précurseurs gazeux

Le potentiel d'une espèce chimique à jouer le rôle de précurseur gazeux pour la nucléation est déterminé par son abondance, sa volatilité et sa réactivité. La FNP dans l'atmosphère est étroitement liée au déroulement de réactions chimiques ou photochimiques en phase gazeuse. En effet, les concentrations en précurseurs gazeux requises pour la nucléation sont obtenues par photo-oxydation de gaz atmosphériques, tels que le dioxyde de soufre ou encore différents composés organiques volatiles.

Le précurseur gazeux identifié comme étant le plus commun est l'acide sulfurique, en raison de sa faible pression de vapeur saturante dans les conditions de température atmosphérique classiques, de plus diminuée en présence d'eau grâce à la grande enthalpie de mélange de ces deux composés (Marti et al., 1997). Les concentrations minimales en acide sulfurique nécessaires pour le déclenchement d'événements de nucléation dans l'atmosphère semblent être de l'ordre de 10^5 cm^{-3} (Nieminen et al., 2009). Dans l'atmosphère, l'acide sulfurique gazeux est le produit de l'oxydation du dioxyde de soufre. Jusqu'à présent, il était admis que l'agent oxydant principal était le radical hydroxyle issu de la photolyse de l'ozone. Cependant, d'importantes concentrations en acide sulfurique obtenues en présence de faibles quantités de OH, mais aussi de nuit, ont suggéré qu'il existait un autre oxydant capable d'initier la formation de l'acide sulfurique à partir du dioxyde de soufre. Les études récentes de Mauldin Iii et al. (2012) ont montré qu'un composé carbonylé oxydé possédant deux sites à radicaux libres, le « stabilized criegee intermediate » (SCI), pouvait jouer ce rôle. La chimie d'oxydation du SCI semble être étroitement liée à la présence d'alcènes d'origine biogénique.

D'autres précurseurs que nous ne ferons que citer ici, tels que l'ammoniaque, différentes amines, des acides organiques, des oxydes d'iode ou bien encore des ions ont été identifiés comme acteurs de la nucléation dans différents environnements.

La taille et la composition chimique des embryons critiques restent mal connues aujourd'hui, en particulier à cause des limites instrumentales qui ne permettent pas l'analyse directe de ces embryons. Les mesures indirectes ainsi que les calculs théoriques suggèrent que l'embryon critique a un diamètre de l'ordre de 1 - 1.5 nm (Kulmala et al., 2007; Kirkby et al., 2011 ; Kulmala et al., 2013), et qu'il est constitué de quelques molécules maintenues ensemble par des interactions de van der Waals. Les précurseurs gazeux cités précédemment ont un moment dipolaire important et/ou contiennent des atomes d'hydrogène reliés à un atome électronégatif (azote ou oxygène). Ces propriétés permettent la mise en place d'interactions électrostatiques et de polarisation ainsi que la création de liaisons hydrogène qui jouent un rôle important dans la formation des embryons. Au cours de la croissance de l'embryon, un transfert de proton depuis les espèces acides (ex : H_2SO_4) vers les bases (ex : H_2O , NH_3) devient possible car la paire d'ions résultante est stabilisée par les molécules polaires au sein de l'embryon (ex : H_2O). La formation de paires d'ions permet de réduire l'énergie libre de l'embryon critique et augmente donc le taux de nucléation. Toutefois, l'impact du transfert de proton ainsi que d'autres processus chimique mis en jeu restent aujourd'hui mal connus.

ii. Mécanisme de nucléation binaire $H_2SO_4 - H_2O$

Ce mécanisme a pour la première fois été proposé par Doyle en 1961, permettant selon lui un changement de phase aisé depuis la phase gaz vers la phase condensée à partir de concentrations en acide sulfurique de l'ordre de 1 ppt, et ce même pour de faibles valeurs d'humidité relative. Il a depuis été montré que des concentrations en acide sulfurique supérieures étaient requises afin d'initier la nucléation de l'acide sulfurique (Berndt et al., 2005; Nieminen et al., 2009), mais il semblerait que ce composé demeure malgré tout un des agents déterminants pour la nucléation atmosphérique dans de nombreux environnements. De multiples études de laboratoire ont été menées depuis les travaux de Doyle pour étudier le mécanisme de nucléation binaire $H_2SO_4 - H_2O$ et ont montré des résultats parfois peu en accord les uns avec les autres. Des travaux plus récents ont permis d'expliquer ces différences et d'éclairer réellement la contribution de ce mécanisme dans la nucléation atmosphérique.

Lors d'expériences de nucléation en chambre de simulation, l'acide sulfurique gazeux peut être acheminé vers la chambre via un gaz porteur qui circule au-dessus d'un réservoir ponctuel d'acide sulfurique liquide ou bien il peut être produit chimiquement in situ en continu. Ces deux méthodes de génération de l'acide sulfurique gazeux conduisent à des profils de concentration différents dans la chambre de simulation. Dans le premier cas, la concentration en acide sulfurique gazeux diminue rapidement avec le temps, limitant ainsi la croissance des particules, alors que dans le second cas la croissance des particules est favorisée par une concentration en acide sulfurique maintenue quasiment constante. L'instrumentation utilisée dans les premières études ne fournissant pas une efficacité de comptage suffisante et ne proposant pas de limite de détection en taille aussi basse que l'instrumentation actuelle, on observait des résultats différents en fonction du mode de génération de l'acide sulfurique. En effet, alors que la production chimique in situ d'acide sulfurique permettait à priori d'observer la nucléation pour des concentrations en acide sulfurique proche des concentrations atmosphériques ($\sim 10^7 \text{ cm}^{-3}$, Berndt et al., 2005), les concentrations nécessaires dans le cas de l'utilisation d'un réservoir d'acide sulfurique liquide semblaient être largement supérieures ($\sim 10^9 \text{ cm}^{-3}$, Zhang et al., 2004).

Récemment, grâce à des mesures de particules proches du nanomètre, des études conduites en laboratoire ont montré que la nucléation binaire de l'acide sulfurique et de l'eau pouvait effectivement, comme suggéré par Berndt et al. (2005), se dérouler à des concentrations pertinentes pour l'atmosphère et pouvait expliquer les taux de nucléation observés (Berndt et al., 2010 ; Brus et al., 2011). Sipilä et al. (2010) évoquent en particulier la formation d'embryons critiques contenant une ou deux molécules d'acide sulfurique, et ce quel que soit le mode de génération de l'acide utilisé. Toutefois, on se pose actuellement la question de savoir si, d'un point de vue thermodynamique, il est plausible qu'une ou deux molécules d'acide sulfurique suffisent à former l'embryon critique dans les conditions classiquement rencontrées dans la troposphère. Il est à penser que les études qui présentent de tels résultats sont basées sur des expériences dans lesquelles des contaminations chimiques non détectables par les instruments ont eu lieu (Kirkby et al., 2011).

Cette dernière hypothèse est appuyée à la fois par des études en laboratoire et des mesures atmosphériques qui suggèrent que d'autres espèces gazeuses sont impliquées dans le processus de nucléation et sont présentes dans l'embryon critique afin de le stabiliser (ex : Paasonen et al., 2010 ; Kirkby et al., 2011). Des COV d'origine anthropique ou biogénique pourraient jouer ce rôle directement, à l'image des amines (Berndt et al., 2010) ou bien après photo oxydation, comme les acides organiques obtenus à partir de composés aromatiques et de monoterpènes. Ces propositions sont encouragées par une augmentation du taux de nucléation associé au système binaire $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en présence d'amines ou d'acides organiques, expliquée par la formation de fortes liaisons hydrogène entre les molécules organiques et l'acide sulfurique (Kurtén et al., 2008 ; Berndt et al., 2010).

iii. Mécanisme de nucléation ternaire $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ avec NH_3 ou amines

L'ammoniaque est présente dans l'atmosphère à des rapports de mélange compris entre 0.1 et 10 ppb au-dessus des continents (Seinfeld and Pandis, 1998). Son interaction avec l'acide sulfurique permet à ce dernier d'abaisser sa pression partielle via la formation de sulfates et bisulfates d'ammonium (Marti et al., 1997). La théorie et les premières expériences en laboratoire se sont tout de suite accordées sur le fait que la présence d'ammoniaque permettait d'augmenter les taux de nucléation du système binaire $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, mais qu'au-delà d'une certaine concentration en NH_3 l'effet n'était plus amplifié (Merikanto et al., 2007a). Cette observation a été confirmée par des études récentes qui ont montré qu'au-delà de 100 ppt, l'effet de l'ammoniaque est à saturation (Kirkby et al., 2011). Cependant, la théorie prédit que le rôle de l'ammoniaque ne dépend pas de l'humidité relative, alors que l'expérience montre clairement que l'effet de l'ammoniaque est plus marqué à faible humidité relative (Berndt et al., 2010). Toutefois, même si les études en laboratoire montrent que l'ammoniaque augmente l'efficacité de nucléation du système $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, l'importance de ce mécanisme ternaire ne permet pas d'expliquer les taux de nucléation observés en atmosphère naturelle, et en particulier dans la couche limite (Kirkby et al., 2011). Ce constat implique donc que d'autres espèces, probablement organiques, sont impliquées.

Des concentrations significatives de diméthylamine détectées lors de la formation de nanoparticules en atmosphère naturelle laissent croire que des alkyl-amines peuvent contribuer à la formation et à la croissance de nouvelles particules (Sellegrì et al., 2005; Smith et al., 2010). Les amines sont des dérivés de l'ammoniaque émis par toutes sortes de sources anthropiques ou biogéniques (Ge et al., 2011). Ces composés sont présents dans l'atmosphère à des concentrations moins élevées que l'ammoniaque ($10^8 - 10^9$ molec/ cm^3) mais sont des bases plus fortes, capables de former des complexes et des sels plus stables avec l'acide sulfurique et/ou les acides organiques (Kurtén et al., 2008). A cause de l'effet très marqué des amines sur la formation et la croissance de nouvelles particules, les mesures effectuées sans ajout intentionnel d'amines peuvent être faussées par des traces ($< 10^9$ molec/ cm^3) de ces composés non détectées par les instruments (Kirkby et al., 2011). Contrairement à l'ammoniaque, une augmentation de la concentration en amines décroît l'effet observé sur le taux de nucléation (Berndt et al., 2010). De nombreuses études s'accordent ainsi à conclure que les amines, en étant impliquées aux côtés de l'acide sulfurique et de l'eau, sont de très sérieux candidats pour expliquer les incohérences observées entre la théorie binaire et les

mesures effectuées en laboratoire et en atmosphère réelle (Berndt et al., 2010; Erupe et al., 2011).

iv. Mécanisme de nucléation binaire $H_2SO_4 - H_2O$ assisté par des acides organiques

Les mesures réalisées en atmosphère réelle montrent que les particules d'aérosol présentent souvent une fraction organique importante dans leur composition chimique (Kanakidou et al., 2005; Pöschl et al., 2010; Freney et al., 2011). Une grande partie de la matière organique faiblement volatile présente dans les aérosols est issue de la photo-oxydation de COV émis en grande quantité dans l'atmosphère par des sources anthropiques ou biogéniques. A titre d'exemple, les acides aromatiques, comme l'acide benzoïque ou les acides toluiques, sont produits par la dégradation photochimique d'hydrocarbures aromatiques issus du trafic automobile et ont été identifiés en phase particulaire (Jang and Kamens, 2001). L'acide pinonique, qui est le produit d'une réaction entre l' α -pinène, l'ozone et le radical hydroxyle, constitue quant à lui une fraction importante des particules fines en milieu forestier (O'Dowd et al., 2002a).

Afin d'étudier le rôle des acides organiques dans la nucléation, des expériences ont été réalisées en chambre de simulation. Même si ces expériences s'accordent sur le fait que la participation des acides organiques dans les premières étapes du processus de formation de nouvelles particules est fortement probable (Hoffmann et al., 1998 ; Hoppel et al., 2001 ; Zhang et al., 2004 , 2009 ; Riccobono et al., 2014), des incertitudes persistent sur la manière dont ces acides sont impliqués.

Les travaux de Zhang et al. (2004; 2009) montrent qu'en présence d'acides organiques, la concentration en particules formées augmente et que la distribution en taille est décalée vers les diamètres supérieurs par rapport au système binaire $H_2SO_4 - H_2O$ seul, ce qui suggère que les acides organiques jouent un rôle à la fois sur la nucléation et la croissance des nouvelles particules. Toutefois, une étude menée sur l'acide cis-pinonique (Zhang et al. 2009) révèle que, dans le cadre de l'étape de nucléation, la participation des acides organiques se limiterait exclusivement à initier la formation des embryons à travers la mise en place de complexes stables avec l'acide sulfurique. A cause de l'effet Kelvin qui engendre des pressions de vapeur d'équilibre très élevées, ces acides ne seraient pas impliqués dans la croissance initiale des embryons jusqu'à des tailles détectables, de l'ordre de 1.5 - 3 nm. La condensation de molécules d'acide sulfurique est, elle, rendue possible et favorisée par la condensation simultanée de molécules d'eau, qui limitent l'évaporation de l'acide sulfurique. Ce phénomène n'est pas observé dans le cas des acides organiques qui sont peu solubles et donc peu stabilisés par hydratation. Ainsi, la croissance initiale jusqu'à des tailles détectables (1.5 - 3 nm) serait uniquement due à l'acide sulfurique. Les auteurs suggèrent que l'augmentation de la taille des particules observée lors de l'ajout d'acides organiques en chambre de simulation pourrait être expliquée par une nucléation très rapide qui permet un temps de croissance plus long, conduisant par conséquent à des tailles de particules plus élevées. Même en absence d'eau, les interactions entre acide sulfurique et acides organiques conduisent à la formation de complexes heteromoléculaires qui permettent d'abaisser la barrière de nucléation et ainsi d'augmenter le taux de nucléation.

La nucléation d'acides organiques seuls est à l'origine d'avis partagés. Zhang et al. (2004 ; 2009) suggère qu'en l'absence d'acide sulfurique, un acide organique, ou un mélange d'acides organiques, ne conduit pas à la formation de nouvelles particules, sauf à des sursaturations très élevées (ex : 45 pour l'acide benzoïque, Zhang et al., 2004). Au contraire, d'autres expériences basées sur l'ozonolyse de composés tels que le sabinène ou l' α -pinène, mettent en évidence la nucléation d'acides organiques seuls (Hoffmann et al., 1998 ; Hoppel et al., 2001). En particulier, les travaux de Hoffmann et al. (1998) suggèrent que la nucléation d'acides organiques se déroule via la formation d'heterodimères stables et que la formation de liaisons intermoléculaires fortes entre différents acides organiques joue un rôle clef dans la formation du noyau critique.

L'effet des acides organiques sur le taux de nucléation du système binaire H_2SO_4 - H_2O pourrait être similaire à celui de l'ammoniaque (Benson et al., 2009). Cette observation laisse entendre que la nucléation assistée par des acides organiques pourrait expliquer les fortes concentrations en particules mesurées en milieu très pollué, où d'importantes quantités de ces acides sont produites par émission et oxydation photochimique d'hydrocarbures anthropiques et biogéniques.

v. Nucléation des oxydes d'iode

Des mesures menées en milieu côtier indiquent que des événements intensifs de FNP sont observés sous l'effet du rayonnement solaire durant les périodes de marée basse, pour des concentrations élevées d'espèces iodées en phase gazeuse (O'Dowd et al. 2002, 2002a ; O'Dowd and Leeuw, 2007). En complément, la modélisation de tels événements révèle que les taux de croissance observés ne peuvent pas être expliqués par la seule contribution de l'acide sulfurique (Pirjola et al., 2002). Etant données les concentrations en diiode plus élevées que celles de diodométhane ou d'autres espèces organo iodées et le taux de photolyse plus rapide du diiode, il semblerait que le diiode soit la source majeure d'atomes d'iode conduisant, après oxydation, à la FNP en milieu côtier. Des expériences en chambre menées par Sellegri et al. (2005) pour documenter le rôle des algues dans le processus ont montré que la quantité de particules produites dans la chambre était corrélée à la quantité de diiode, elle-même corrélée à la quantité d'algues introduites. La modélisation de ces expériences par Pirjola et al. (2006) a permis de retrouver les résultats obtenus dans la chambre de simulation.

vi. Nucléation induite par les ions

Dans le cas de la nucléation homogène, un embryon est formé par la condensation sur elles même de molécules de précurseurs gazeux, alors que dans le cas de la nucléation induite par les ions, l'embryon se forme préférentiellement autour d'un ion. Les interactions électrostatiques qui existent entre l'ion et les vapeurs condensables permettent en particulier d'abaisser l'énergie de formation de l'embryon. L'ion crée un champ de forces centrales qui limite l'évaporation des molécules, et influence également, dans des proportions moindres, l'arrivée des molécules de vapeur à la surface de l'embryon. Cette différence d'intensité dans les effets permet, grâce à un taux d'évaporation réduit, d'obtenir l'égalité des taux de condensation et d'évaporation pour des taux de condensation plus faibles que dans le cas de la nucléation homogène, et par conséquent un embryon critique de plus petite taille que celui

obtenu en absence d'ion. Etant donné qu'un taux de condensation plus faible peut être obtenu pour des sursaturations en vapeur plus faibles, la nucléation induite par les ions permet donc d'obtenir les mêmes taux de nucléation que la nucléation homogène mais pour des sursaturations diminuées.

Les ions présents dans l'atmosphère sont porteurs du courant électrique dans l'air. Ils sont produits continuellement par la désintégration du radon, le rayonnement gamma et le rayonnement cosmique (Hirsikko et al., 2011). A ces trois sources principales s'ajoutent des sources plus ponctuelles (ex : décharges électriques, circulation automobile, chutes d'eau) ou propres à des environnements présentant des caractéristiques particulières (ex : friction des flocons de neige et de glace transportés par vent fort). Enfin, d'autres sources d'ions moins habituelles ont également été détectées : à la suite de la catastrophe nucléaire de Tchernobyl, on a mesuré une augmentation de la concentration en ions en Europe (Retalis, 1987), qui faisait probablement suite à la dégradation de composés radioactifs dans l'atmosphère.

L'étude des ions atmosphériques a fait l'objet de nombreux travaux, portant à la fois sur leur propriétés (sources, puits, concentration, taille ; ex : Hirsikko et al., 2011) et sur leur implication dans la FNP (ex : Laakso et al., 2002 ; Lovejoy et al., 2004 ; Luts et al., 2006 ; Kazil et al., 2008 ; Nieminen et al., 2011). La contribution de la nucléation induite par les ions se mesure en particulier par l'IIN, qui correspond au rapport du taux de nucléation chargé sur le taux de nucléation total. Il apparait que la nucléation induite par les ions est un mécanisme efficace pour la FNP dans les environnements caractérisés par de faibles températures et de faibles concentrations en particules préexistantes, associées à des humidités relatives élevées et des concentrations en acide sulfurique et en ions élevées. Ces conditions sont principalement obtenues en moyenne et haute troposphère, pour lesquelles on obtient des IIN allant jusqu'à 27% (Jungfraujoch, Manninen et al., 2010 ; Boulon et al., 2010). En couche limite, la nucléation induite par les ions joue un rôle moins marqué dans la formation de nouvelles particules, avec des valeurs d'IIN qui excèdent rarement 10% (Manninen et al., 2010). Une autre caractéristique remarquable de la nucléation induite par les ions est qu'elle est à priori plus fréquemment initiée par des ions négatifs que positifs (Wilhelm et al., 2004 ; Laakso et al., 2007 ; Enghoff and Svensmark, 2008). Des études récentes s'intéressent également plus particulièrement à la contribution de la recombinaison des ions dans la formation des particules neutres (Kulmala et al., 2013 ; Kontkanen et al., 2013).

Il existe deux types d'approche expérimentale pour étudier la nucléation induite par les ions. La première consiste à étudier la FNP en présence d'un rayonnement ionisant (UV, gamma, alpha) et à déterminer l'influence macroscopique des ions sur le taux de nucléation. La seconde consiste à s'intéresser aux réactions moléculaires entre les ions et les molécules neutres pour comprendre les mécanismes de la formation et de la croissance des embryons chargés.

II.2. Croissance

La FNP n'est observable que si les noyaux critiques parviennent à grossir à des tailles détectables, de l'ordre de 1.5 – 3 nm. Le sort des embryons fraîchement formés est défini par la compétition entre leur perte par coagulation sur des particules préexistantes et leur croissance vers des tailles plus élevées. C'est donc l'importance relative de ces deux

phénomènes qui rend possible ou non l'observation d'un évènement de FNP et qui détermine la vitesse à laquelle les particules pourront éventuellement atteindre la taille de CCN.

II.2.a. La coagulation

La perte des embryons par coagulation a lieu lorsque ces embryons entrent en contact avec des particules préexistantes. La coagulation peut être le résultat de la gravitation, de la turbulence et du cisaillement, ou bien encore, plus efficacement, du mouvement Brownien. Le puits par coagulation détermine à quelle vitesse les particules coagulent et s'exprime, dans le cadre du mouvement Brownien, suivant (Seinfeld and Pandis, 1998):

$$Coag = N_{clust} \sum_j K_{d_{clust}, d_j} N_j \quad 2-6$$

Où N_{clust} est le nombre d'embryons, N_j est le nombre de particules préexistantes de diamètre d_j et K_{d_{clust}, d_j} est le coefficient caractérisant la coagulation brownienne entre les embryons de diamètre d_{clust} et les particules de diamètre d_j .

Le puits par coagulation étant linéairement proportionnel à la concentration en particules préexistantes, il en vient que l'on observe globalement moins d'évènements de FNP dans les environnements présentant des niveaux de pollution de fond élevés. De plus, le coefficient caractérisant la coagulation brownienne augmente avec l'écart de taille existant entre les embryons et les particules préexistantes, donc le puits lié à la coagulation est d'autant plus élevé que les particules préexistantes sont grosses (Seinfeld and Pandis, 1998).

Lorsque la coagulation a lieu entre des particules appartenant à un même mode, on observe un déplacement de ce mode vers les tailles supérieures. Toutefois, pour une population de particules de diamètre inférieur à 5 nm, des concentrations de l'ordre de $0.2 - 1 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ sont nécessaires pour que la coagulation intra-modale conduise à un taux de croissance (GR) de 1 nm h^{-1} (Kulmala and Kerminen, 2008). Ainsi, hormis dans des conditions très particulières, à l'image des panaches de pollution très concentrés, le processus de coagulation intra-modale ne participe que faiblement à la croissance des embryons.

II.2.b. Condensation et effet Kelvin

i. Le processus de condensation

La croissance par condensation est le mécanisme principal responsable de la croissance des embryons fraîchement formés. Si l'on considère la condensation d'une espèce gazeuse A à la surface d'une particule, celle-ci se produit lorsque la pression partielle du composé A loin de la particule (P_A) est plus élevée que sa pression de vapeur saturante à la surface de la particule ($P_{A,sat}(T)$), donnée par:

$$P_{A,sat}(T) = P_{A,sat}^0 \exp\left(\frac{2\sigma M_A}{RT\rho_{A,l}r_p}\right) \quad 2-7$$

Où $P_{A,sat}^0$ représente la pression de vapeur saturante de l'espèce gazeuse A au-dessus d'une surface plane, σ représente la tension de surface, M_A est la masse d'une molécule de A, $\rho_{A,l}$ est la densité de l'espèce A en phase liquide, r_p est le rayon de la particule, R est la constante des gaz parfaits et T est la température. La pression de vapeur saturante décroît avec le rayon de courbure et décroît également en présence d'impuretés solubles qui permettent de réduire la tension de surface.

Le flux de condensation $F_{A,cond}$ de A à la surface de la particule est en fait directement proportionnel à la différence $P_A - P_{A,sat}(T)$:

$$F_{A,cond} \propto P_A - P_{A,sat}(T) \quad 2-8$$

On définit également le rapport de saturation S, qui dépend de la température, par :

$$S(T) = \frac{P_A}{P_{A,sat}(T)} \quad 2-9$$

La pression partielle (P_A) traduit la quantité de vapeur disponible tandis que la pression de vapeur saturante ($P_{A,sat}(T)$) traduit la volatilité de l'espèce A. Ainsi, la relation 2-8 signifie que la condensation d'une vapeur à la surface d'une particule est d'autant plus favorisée que la vapeur est peu volatile et abondante.

Le taux de croissance d'une particule par le seul processus de condensation d'une espèce gazeuse A est donné par :

$$GR_{A,cond} = \frac{1}{2d_p^2} (d_p + d_A)^2 \bar{c}_\mu v_A \left[C_{A,\infty} - C_{A,s} \exp\left(\frac{4\sigma v_A}{kTd_p}\right) \right] \quad 2-10$$

Où d_p est le diamètre de la particule, d_A est le diamètre de la molécule qui condense, \bar{c}_μ est la vitesse relative moyenne de la particule et de la molécule de gaz, v_A est le volume d'une molécule de A, $C_{A,\infty}$ est la concentration en espèce gazeuse A loin de la particule, $C_{A,s}$ est la concentration en A à proximité de la particule et k est la constante de Boltzman.

ii. Le rôle de l'effet Kelvin

L'effet Kelvin, déjà évoqué précédemment, représente une limitation majeure à la croissance spontanée des particules fraîchement nucléées. Le facteur de Kelvin Ke donné par

$$Ke = \exp\left(\frac{2\sigma M_A}{RT\rho_{A,l}r_p}\right) = \exp\left(\frac{4\sigma v_A}{kTd_p}\right) \quad 2-11$$

intervient dans les équations 2-7 et 2-10. Ce facteur de Kelvin augmente de manière exponentielle lorsque le diamètre de la particule décroît, et devient énorme pour les embryons fraîchement formés dont le diamètre est compris entre 1 et 2 nm. On appelle diamètre de Kelvin le diamètre de la particule pour lequel la différence

$C_{A,\infty} - C_{A,s} \exp\left(\frac{4\sigma v_A}{kTd_p}\right)$ est nulle. Le diamètre de Kelvin représente donc le diamètre à partir

duquel la particule peut croître par condensation d'une molécule A à sa surface.

iii. Condensation de l'acide sulfurique

Dans l'atmosphère, l'acide sulfurique est présent à des concentrations qui dépassent fréquemment le seuil permettant d'obtenir des pressions de vapeur saturante suffisantes pour surmonter la barrière liée à l'effet Kelvin, et donc d'observer sa condensation sur des embryons nanométriques. La condensation de l'acide sulfurique à la surface des embryons est le résultat de collisions aléatoires entre des molécules d'acide sulfurique et les embryons. Comme nous l'avons déjà mentionné, la condensation de H_2SO_4 est favorisée par la condensation simultanée de molécules d'eau qui empêchent l'évaporation des molécules d'acide (formation de liaisons hydrogène suivie d'un transfert de proton) (Marti et al., 1997 ; Zhang et al., 2009). En présence de bases (NH_3 , amines), H_2SO_4 est converti en espèces chimiques de volatilité plus faible, conduisant à une stabilisation encore plus efficace (Smith et al., 2010).

Toutefois, la mesure montre que l'acide sulfurique ne contribue que pour une fraction comprise entre 5 et 50% de la croissance observée (ex : Wehner et al., 2005), ce qui suggère que d'autres espèces sont impliquées.

iv. Condensation de composés organiques

La barrière associée à l'effet Kelvin est tellement élevée que la condensation de composés organiques sur des embryons de diamètre compris entre 1 et 2 nm est très faiblement probable (Zhang and Wexler, 2002). Les composés les plus favorables à la condensation sont des composés très peu volatiles, de faible volume molaire et présentant des groupes fonctionnels polaires qui peuvent être stabilisés par interaction avec les molécules d'eau et d'acide présentes dans l'embryon.

Toutefois, il semblerait que les composés organiques soient les seules espèces présentes en quantité suffisamment importante pour expliquer les taux de croissance observés. Les études de modélisation (ex : Paasonen et al., 2010) indiquent que ces composés contribuent significativement à la croissance des particules fraîchement formées. En parallèle, les mesures atmosphériques (ex : Smith et al., 2008) indiquent que la composition chimique des particules issues de la nucléation est majoritairement organique. Deux hypothèses principales peuvent alors être formulées pour expliquer les résultats précédents. La première propose l'implication d'espèces organiques non encore détectées et/ou identifiées capables de surmonter l'effet Kelvin. La seconde suggère qu'il existe des

mécanismes autres que la condensation qui permettent d'atteindre le diamètre de Kelvin assez rapidement (de l'ordre d'une heure) pour éviter la perte des embryons par coagulation. Ainsi, dans le cadre de cette deuxième hypothèse, on pense actuellement que la croissance d'un embryon se déroule selon le schéma proposé sur la Figure 2-7 (Zhang and Wexler, 2002 ; Wang and Wexler, 2013). Afin de documenter la deuxième étape de ce schéma, le paragraphe suivant présente une liste non-exhaustive de mécanismes qui pourraient expliquer la croissance par des composés organiques de embryons dont le diamètre est inférieur au diamètre de Kelvin.

II.2.c. Mécanismes expliquant la croissance des embryons jusqu'au diamètre de Kelvin par des composés organiques

Différents mécanismes sont proposés pour expliquer la croissance des embryons par des composés organiques jusqu'au diamètre de Kelvin. Une brève description de certains de ces mécanismes est proposée dans ce paragraphe.

i. Théorie Nano-Köhler

Cette théorie, proposée par Kulmala et al. (2004), est une théorie analogue à la théorie de Köhler qui explique la formation des gouttelettes de nuage sur des particules d'aérosol. La théorie Nano-Köhler décrit l'activation d'embryons inorganiques stables en particule d'aérosol dans une vapeur organique sursaturée, conduisant à une croissance spontanée et rapide des embryons. C'est l'équilibre thermodynamique entre un embryon nanométrique, de la vapeur d'eau et un composé organique complètement soluble dans l'eau qui est en particulier considéré, l'embryon inorganique servant de noyau à la nucléation des vapeurs organiques. Les rapports de saturation en composés organiques nécessaires sont dans ce cas

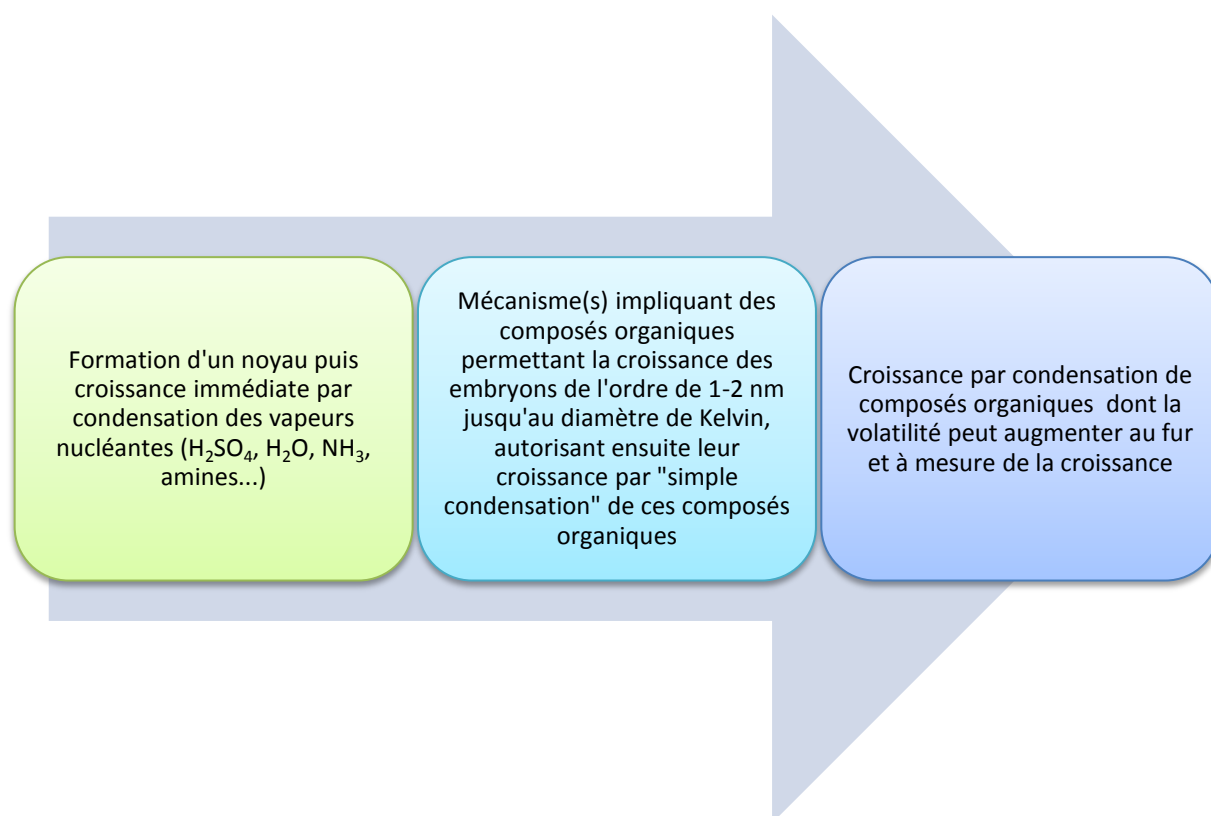


Figure 2-7 Schéma des étapes de croissance d'un embryon impliquant des composés organiques.

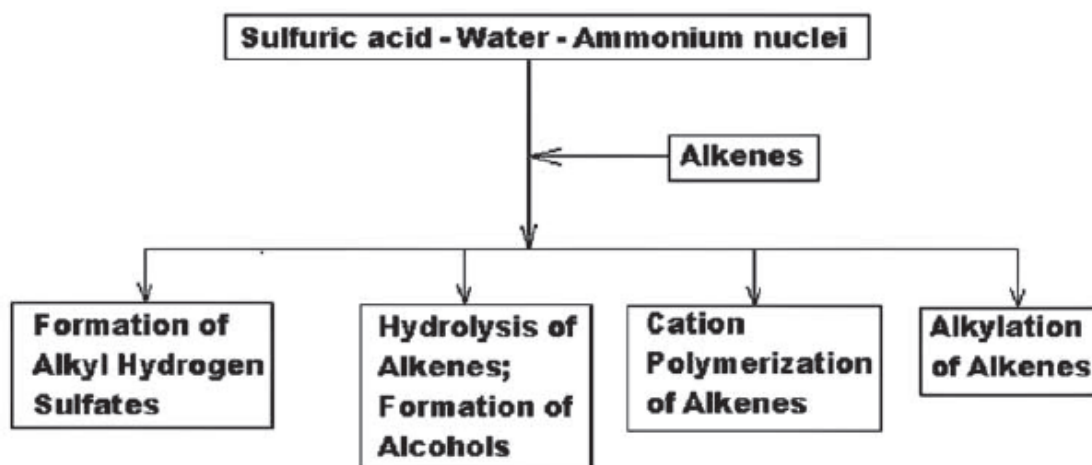


Figure 2-8 Mécanismes de réaction envisagés entre les alcènes et l'acide sulfurique (Zhang and Wexler, 2002).

diminués de 3 à 4 ordres de grandeur par rapport au cas où le noyau serait organique. Il est fait l'hypothèse dans cette théorie que les composés organiques et inorganiques présents dans l'embryon en train de croître forment une phase aqueuse homogène. Il est également considéré que l'acide sulfurique condense de manière irréversible à la surface de l'embryon avec l'ammoniaque, et donc qu'un rapport molaire de 1 :1 est maintenu entre ces deux composés dans l'embryon.

ii. Réactions multi-phases ou hétérogènes

De plus en plus d'indices suggèrent que les réactions multi-phases ou hétérogènes jouent un rôle dans la croissance initiale des embryons par des composés organiques. Ces réactions impliquent des espèces organiques gazeuses et se déroulent à la surface ou à l'intérieur des particules d'aérosol ; elles semblent favorisées par un environnement acide. Zhang and Wexler (2002) étudient en particulier des réactions hétérogènes impliquant des alcènes et des embryons contenant de l'acide sulfurique, qui joue le rôle de catalyseur. Plusieurs types de mécanismes sont proposés, comme illustré sur la Figure 2-8 issue des travaux de Zhang and Wexler (2002).

Plus récemment, l'implication des réactions hétérogènes dans la croissance des embryons a été observée de manière indirecte expérimentalement (Wehner et al., 2005). Toutefois, notre connaissance actuelle de l'implication de ces réactions hétérogènes reste incomplète, en particulier concernant leur efficacité sur la croissance de l'embryon en fonction du diamètre de ce dernier.

iii. Nucléation hétérogène de vapeurs organiques

La nucléation hétérogène de vapeurs organiques à la surface d'un embryon a été récemment proposée par Wang et al. (2013a). Cette théorie s'appuie en particulier sur le gradient observé dans la concentration des embryons en fonction de la taille de ces derniers. De manière générale, le flux J_g d'embryons possédant g molécules de composés organiques à leur surface vers ceux possédant $g+1$ molécules est donné par :

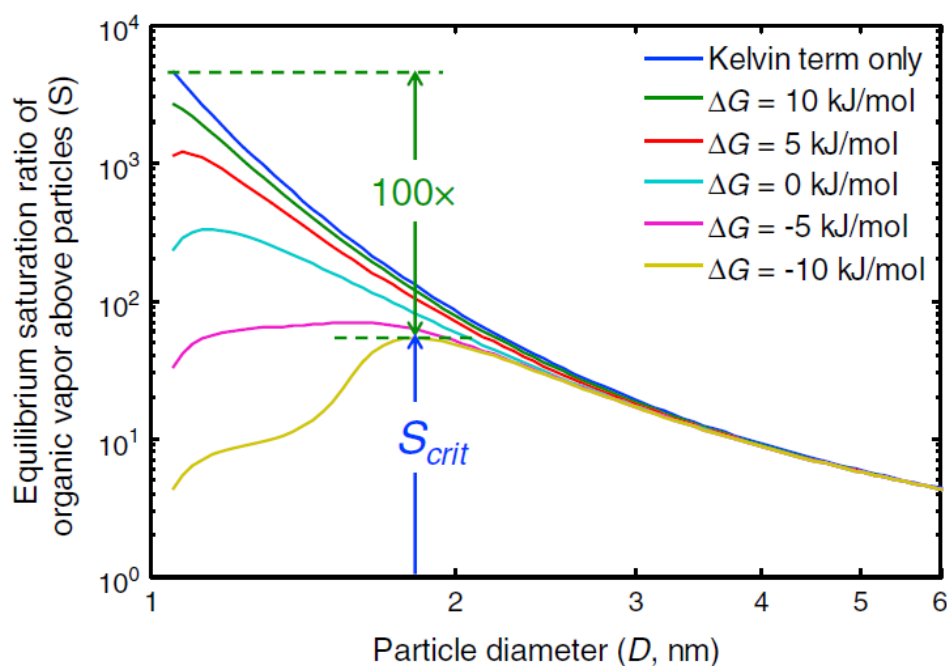


Figure 2-9 Evolution du rapport de saturation nécessaire à la croissance d'un embryon en fonction du diamètre de l'embryon, avec et sans prise en compte du phénomène d'adsorption.

$$J_g = \beta_g f_g - \gamma_{g+1} f_{g+1}$$

2-12

Où f_g est la concentration en embryons « noyaux » ayant déjà g molécules condensées à leur surface, β_g est le taux de condensation des molécules de gaz qui dépend de la taille de la particule et γ_g est le taux d'évaporation des molécules de gaz, qui dépend lui aussi de la taille de la particule. L'expression 2-12 peut être réécrite pour faire apparaître un terme de diffusion directement lié au gradient observé dans la concentration des embryons en fonctions de leur taille. Ce terme n'est pas pris en compte dans les calculs de croissance conventionnels alors que sa contribution est positive durant les événements de FNP et serait particulièrement significative pour les diamètres proches ou inférieurs au diamètre de Kelvin.

iv. Adsorption de composés organiques à la surface des embryons

L'adsorption de composés organiques à la surface des embryons a été proposée par Wang and Wexler (2013). Lors de l'adsorption de vapeurs organiques à la surface d'un embryon il se crée des forces intermoléculaires entre les molécules organiques et la surface de l'embryon qui permettent d'abaisser la pression de vapeur saturante, et donc le rapport de saturation, des composés organiques permettant la croissance de l'embryon. La Figure 2-9, issue des travaux de Wang and Wexler (2013), représente l'évolution du rapport de saturation de vapeurs organiques observé lors de la croissance d'un embryon de diamètre initial 1 nm, avec et sans prise en compte du phénomène d'adsorption. L'utilisation de différentes valeurs de ΔG (énergie libre mise en jeu dans la croissance de l'embryon) permet de représenter la croissance de l'embryon par des vapeurs organiques présentant des propriétés différentes. Les valeurs de ΔG utilisées dans cette étude sont représentatives des valeurs qui peuvent être obtenues lors de l'adsorption de composés organiques sur des sels

inorganiques. La Figure 2-9 illustre clairement le fait que le phénomène d'adsorption réduit la pression de vapeur saturante des composés organiques, et ce en particulier pour les diamètres inférieures à 2 nm et pour les valeurs de ΔG les plus faibles. Au-delà de 3 nm, la prise en compte de l'effet Kelvin seul conduit à des résultats semblables à ceux obtenus lorsque l'adsorption est également considérée.

v. Bilan

L'ensemble des théories que nous venons d'exposer proposent des approches différentes du processus de croissance des embryons stables par des vapeurs organiques. Il semble cependant complexe de les distinguer clairement les unes des autres. En particulier, la théorie Nano-Kölher et la nucléation hétérogène semblent principalement différer de par la solubilité de l'embryon servant de noyau, de nature inorganique dans le premier cas et non imposée dans le second. Le phénomène d'adsorption, qui consiste en la formation de liaisons intermoléculaires entre les molécules organiques et l'embryon, vient se superposer aux réactions multiphasées qui se déroulent à la surface des embryons. La multitude de processus possibles concernant la croissance des embryons par des composés organiques révèle la nécessité de poursuivre les études portant en particulier sur cette étape du processus de FNP, déterminante pour la survie des embryons.

II.3. Observation de la formation de nouvelles particules en atmosphère naturelle

La FNP a été observée dans des environnements variés, sur le long terme ou encore dans le cadre de campagnes intensives conduites au sol ou bien sur des plateformes aéroportées ou embarquées sur des bateaux (Kulmala et al., 2004b). Le plus souvent, les événements de FNP sont détectés à l'échelle régionale, sur plusieurs centaines de kilomètres. On observe également des événements beaucoup plus ponctuels conduisant à des concentrations en nanoparticules élevées dans les panaches de pollution (Brock et al., 2003) ou en milieu côtier (O'Dowd et al., 2002b; Wen et al., 2006). Les événements de FNP présentent des caractéristiques qui varient significativement en fonction de la localisation géographique, de l'altitude et du degré de pollution.

II.3.a. Quelques événements nocturnes

Si la majorité des événements recensés jusqu'alors ont été observés en journée, quelques événements nocturnes ont été rapportés, à différentes altitudes et dans des environnements variés, depuis les nuages orographiques (Wiedensohler et al., 1997) jusqu'à la forêt d'eucalyptus australienne (Lee et al., 2008; Suni et al., 2008). La mise en place combinée d'expériences en chambre, de calculs quantiques et de modélisation de la dynamique des particules d'aérosol dédiés à l'étude des événements nocturnes a permis de proposer l'implication de monoterpènes (Ortega et al., 2012). De plus, comme nous l'avons précédemment mentionné (paragraphe II.1.c de ce chapitre), d'importantes concentrations en acide sulfurique ont été détectées de nuit et sont donc obtenues par un mécanisme d'oxydation de SO_2 initié par une espèce autre que OH, le SCI (Mauldin Iii et al., 2012). Ces observations suggèrent une éventuelle implication de l'acide sulfurique dans ces événements de nuit.

II.3.b. Une histoire d'altitude

Du point de vue de l'altitude, on distingue deux grands types de nucléation : la nucléation en troposphère libre et la nucléation dans la couche limite. Ce paragraphe propose un état de l'art des observations et connaissances principales concernant l'évolution verticale des caractéristiques des événements de FNP. Toutefois, l'étude de la FNP à haute altitude étant au centre de ces recherches de thèse, les informations livrées dans ce paragraphe seront plus amplement discutées et complétées dans les différents chapitres de résultats de ce manuscrit.

i. La couche limite atmosphérique

La couche limite atmosphérique (CLA) est turbulente et sa composition est directement influencée par les émissions de surface de composés d'origine anthropique ou biogénique pouvant servir de précurseurs à la nucléation. Les événements de FNP sont généralement déclenchés au niveau du sol, à proximité des sources et évoluent ensuite dans la couche de mélange (ex : Laaksonen et al., 2008). La couche limite urbaine est une source importante de dioxyde de soufre, d'ammoniaque et de composés organiques volatiles anthropiques (McMurry et al., 2005; Fortner et al., 2009). En milieu reculé, la canopée des forêts produit de grandes quantités de composés organiques dont les produits d'oxydation peuvent contribuer à la fois à la nucléation et à la croissance des particules (O'Dowd et al., 2002a ; Paasonen et al., 2010). Des événements de nucléation en milieu côtier sont observés à marée basse et en présence de rayonnement solaire ; ces conditions permettent l'irradiation par UV du biote ainsi que sa déshydratation et favorisent finalement des émissions accrues en composés biogéniques convertis en oxydes d'iode par photochimie (O'Dowd et al., 2002b, 2002c; Sellegri et al., 2005).

ii. La troposphère libre

En troposphère libre (TL), les niveaux de pollution sont en général plus faibles que dans la CLA. De plus, la turbulence y est moins marquée, ce qui restreint le mélange et le transport des polluants. C'est pour cela que la nucléation en TL (et également à la tropopause et dans la basse stratosphère) est souvent induite par des processus dynamiques (Khosrawi et al., 2010). Dans la haute troposphère, il semblerait que ce soit les échanges troposphère-stratosphère qui favorisent le déclenchement de la nucléation (Young et al., 2007). Dans la basse troposphère, on pense que c'est la convection et les mouvements verticaux de masses d'air qui permettent l'apport de vapeur d'eau et de précurseurs depuis les basses couches, rendant possible le déclenchement de la nucléation (Raes et al., 1997 ; Benson et al., 2008), favorisée de surcroît par de faibles températures, une activité photochimique importante et un puits de condensation en général plus faible que dans la couche limite (Manninen et al., 2010). Généralement, on montre que les concentrations en acide sulfurique et les taux de nucléation mesurés en troposphère libre sont cohérents avec le mécanisme de nucléation binaire $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. Au contraire, dans la CLA les concentrations en acide sulfurique mesurées sont plus faibles que celles prédites par la nucléation binaire, ce qui suggère que d'autres précurseurs sont impliqués (Kirkby et al., 2011).

II.4. Modélisation de la formation de nouvelles particules dans l'atmosphère: une tâche complexe nécessaire pour la prévision climatique

Le rôle déterminant de la FNP dans l'atmosphère étant indiscutable, à la fois par son impact sur la concentration totale en particules et sur la concentration en CCN (Lihavainen et al., 2003 ; Kerminen et al., 2012 ; Laakso et al., 2013), la prise en compte de ce processus dans les modèles régionaux et globaux semble être incontournable.

La modélisation de la nucléation est une tâche complexe qui repose sur l'utilisation de paramétrisations du processus. S'appuyant sur l'hypothèse que l'acide sulfurique est l'espèce chimique motrice, de nombreuses paramétrisations ont été proposées pour représenter de la manière la plus juste le processus de nucléation dans les modèles. Les principales, recensées par Pietikäinen et al. (2014), sont les suivantes : nucléation binaire $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (Vehkamäki et al., 2002), nucléation ternaire $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_3$ (Merikanto et al., 2007b), nucléation induite par les ions et impliquant H_2SO_4 et H_2O (Modgil et al., 2005) ou encore une combinaison des nucléations « neutres » et induite par les ions (Kazil and Lovejoy, 2007). L'objectif de ces paramétrisations est, en réduisant significativement la complexité du processus de nucléation, d'estimer rapidement le nombre de particules formées en fonction du principal paramètre de contrôle, ici l'acide sulfurique. Le choix de la paramétrisation est déterminant car il influence directement le nombre de particules et le nombre de gouttelettes de nuage formées en sortie de modèle, et à fortiori les prévisions et scénarii climatiques associés au modèle.

La capacité des modèles globaux et régionaux à prendre en compte le processus de FNP a été étudiée durant les dernières années. Parmi les études impliquant des modèles globaux on peut par exemple citer les travaux de Spracklen et al. (2008) qui utilisent le modèle de microphysique de l'aérosol GLOMAP, ou encore les travaux de Makkonen et al. (2009) qui portent sur le modèle climatique ECHAM5-HAM. Toutefois, les modèles globaux impliquant les particules d'aérosol utilisent des mailles de grille de l'ordre de 200 – 300 km, pouvant conduire à d'importants biais par rapport aux paramétrisations qui ont été générées à partir de mesures à l'échelle locale. En ce sens, les modèles climatiques régionaux semblent plus appropriés. Il en existe de nombreux mais peu d'entre eux ont été utilisés pour l'étude de la FNP. On pourra, à titre d'exemple, citer les travaux de Matsui et al. (2011) portés sur l'étude de la FNP dans la région de Pékin à l'aide du modèle WRF-chem, ou encore les travaux de Pietikäinen et al. (2014) qui utilisent le modèle aérosol-climat REMO-HAM en comparaison de mesures réalisés sur 13 sites Européens.

L'ensemble de ces études s'accordent sur le fait que la prise en compte du processus de FNP dans les modèles permet, entre autres:

- De mieux modéliser les concentrations totales en particules observées : à titre d'exemple, dans le cadre des travaux de Makkonen et al. (2009), la prise en compte de la FNP multiplie par des facteurs supérieurs à 10 les concentrations modélisées par le modèle climatique global ECHAM5-HAM ;
- De mieux reproduire les distributions en taille observées.

Toutes ces études insistent également sur le rôle déterminant du choix des paramétrisations du processus de nucléation introduites dans les modèles : elles influencent directement la concentration en gouttelettes de nuage modélisée (Makkonen et al. 2009) et doivent parfois être combinées entre elles pour représenter au mieux la diversité des environnements à modéliser (Kazil et al., 2010).

Chapitre 3 Détection et analyse d'évènements de formation de nouvelles particules : instrumentation et méthodes

La détection et l'analyse d'évènements de formation de nouvelles particules sont basées, d'un point de vue physique, sur l'observation et l'étude de l'évolution temporelle du spectre dimensionnel des particules d'aérosol. L'utilisation combinée d'instruments reposant sur des techniques de mesure différentes permet la détection des particules neutres et chargées dans une large gamme de taille. Grâce aux améliorations portées à l'instrumentation durant les dernières années, il est en effet possible aujourd'hui d'obtenir un spectre dimensionnel complet, depuis les embryons nanométriques, jusqu'aux particules micrométriques. C'est l'analyse de ces spectres dimensionnels qui peut ensuite éventuellement permettre, lorsqu'un évènement de formation de nouvelles particules est détecté, de calculer les grandeurs caractéristiques de cet évènement (taux de formation et de croissance des embryons et particules).

Les principaux instruments et méthodes d'analyse utilisés pour l'étude d'évènements de formation de nouvelles particules dans le cadre de ces travaux de thèse sont exposés dans ce troisième chapitre.

I. Mesure de la distribution en taille des particules d'aérosol

La distribution en taille ainsi que l'état de charge des particules sont des paramètres clés dans l'étude de leur processus de formation. Ce fut Aitken (1897) qui le premier mit en évidence la FNP dans l'atmosphère. Quelques décennies plus tard, Misaki (1964) observait l'évolution du spectre de mobilité des ions ultrafins dans le semi désert de New Mexico : les événements de nucléation étaient suivis d'un déplacement du pic de concentration vers les plus grandes tailles, au-delà de 40 nm. Il a ensuite fallu attendre les développements instrumentaux permettant d'obtenir des distributions en taille à partir de 3 nm pour acquérir des mesures quantitatives concernant la formation et la croissance des particules d'aérosol (McMurry, 2000). La mise au point récente de nouveaux instruments rendant possible la détection de particules neutres et chargées à partir de ~1 nm ouvre de nouvelles perspectives pour une étude directe du processus de nucléation depuis le diamètre critique jusqu'à des tailles plus élevées (Kim et al., 2003 ; Vanhanen et al., 2011).

1.1. Cahier des charges

Les deux méthodes les plus couramment utilisées pour la mesure de la taille et/ou de la concentration en particules sont les méthodes dites de « condensation » et les méthodes « électrostatiques ». En dessous de 3 nm, la mesure des particules d'aérosol constitue un réel challenge, quelle que soit la méthode retenue. C'est l'utilisation combinée des différentes méthodes qui permet l'analyse la plus complète et le respect des principaux points de la stratégie de mesure établie par Kulmala and Kerminen (2008) pour l'étude de la FNP dans l'atmosphère :

- Fournir la concentration et la distribution en taille des particules neutres à partir de 1 nm ;
- Détecter les ions, c'est-à-dire les particules et les embryons chargés, à partir de 0,5 nm ;
- Adapter la résolution temporelle au type de mesure : de l'ordre de 10 min pour les mesures au sol ou en bateau, entre la seconde et la minute pour les mesures aéroportées ;
- Proposer une résolution en taille impliquant plusieurs canaux entre 0,5 et 20 nm pour détecter la croissance des particules après la nucléation ;
- Permettre de mesurer des concentrations en particules très variées pour le mode nucléation : depuis des valeurs inférieures à 500 cm⁻³ en atmosphère propre jusqu'à des valeurs supérieures à 10⁵ cm⁻³ lors d'évènements intenses en milieux côtier ou très pollué.

La suite de ce premier paragraphe est consacrée à la description de différents instruments utilisés dans le cadre de cette thèse suivant la méthode de mesure employée, à savoir « électrostatique » ou « de condensation ». La première famille permet une sélection des particules à partir de leur mobilité électrique grâce à l'utilisation de Differential Mobility Analyzer (DMA) alors que la deuxième famille repose sur la technique de condensation.

1.2. Méthode de mesure « électrostatique »

Deux instruments basés sur la méthode de mesure électrostatique ont été utilisés dans le cadre de cette thèse : le SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) et le (N)AIS ((Neutral cluster) and Air Ion Spectrometer).

1.2.a. Principe de mesure à partir d'un Differential Mobility Analyzer (DMA)

La méthode de mesure électrostatique permet une sélection des particules à partir de leur mobilité électrique. Dans les instruments décrits par la suite, cette sélection se fait grâce à l'utilisation d'un Differential Mobility Analyzer (DMA) cylindrique. Un DMA cylindrique est constitué de deux cylindres concentriques entre lesquels est établi un champ électrique radial. Les particules chargées (naturellement ou artificiellement) sont introduites dans le DMA par un gaz porteur et se déplacent dans le DMA grâce à la tension appliquée. La sélection et le comptage des particules sont ensuite déterminés par la distance x_{dep} qu'elles parcourent dans le DMA. Cette distance est liée à la fois au débit d'air introduit dans le DMA (Q), à la géométrie du DMA (r_{int} et r_{ext} , les rayons des cylindres intérieur et extérieur, respectivement), à la haute tension U appliquée et à la mobilité des particules Z , elle-même dépendante de la taille (d_p) et de la charge ($n.e$) des particules. La relation ci-dessous illustre ce lien entre les différents paramètres :

$$Z = \frac{n.e.C_c}{3\pi\eta d_p} = \frac{Q \cdot \ln\left(\frac{r_{ext}}{r_{int}}\right)}{2\pi U x_{dep}} \quad 3-1$$

Où C_c est le facteur de Cunningham et η est la viscosité dynamique de l'air.

Dans le cas du SMPS, la tension appliquée est la même tout le long du DMA et seules les particules ayant une mobilité électrique donnée sont sélectionnées, les autres étant expulsées dans le gaz porteur en excès (Figure 3-1). La tension appliquée varie en fonction du temps pour permettre l'échantillonnage successif de différentes mobilités électriques. Dans le cas du (N)AIS, 4 tensions différentes sont appliquées le long du DMA et permettent l'échantillonnage simultané de plusieurs mobilités électriques.

L'inversion des données consiste à déterminer le diamètre d'une particule échantillonnée à partir de sa mobilité en utilisant l'équation 3-1. Il est nécessaire, lors de cette étape d'inversion, d'appliquer des corrections, et en particulier la correction de charge qui prend en compte la probabilité de charge d'une particule en fonction de sa taille lorsque la population de particules est à l'équilibre de charge.

1.2.b. L'AIS et le NAIS

L'AIS (Air Ion Spectrometer) est un instrument développé par la société Estonienne Airel Ltd pour la mesure in situ des ions et particules chargées. L'intervalle de mobilités électriques échantillonnées dans l'AIS s'étend de 3,2 à 0.0013 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, correspondant à des diamètres de Stokes-Mullikan compris entre 0.8 et 42 nm dans les conditions normales de température et de pression (Mäkelä et al., 1996).

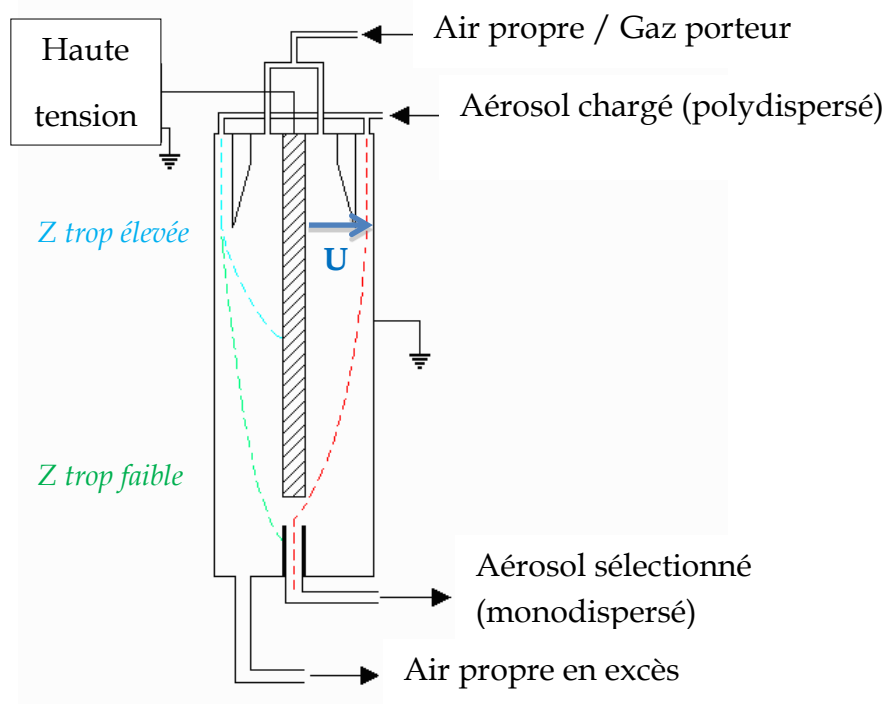


Figure 3-1 Schéma de fonctionnement d'un DMA cylindrique.

L'AIS est constitué de deux DMA disposés en parallèle et permettant la mesure simultanée des particules chargées négativement et des particules chargées positivement. Chacun des deux analyseurs fonctionne avec un débit total de 90 litres par minute (lpm) : 30 lpm d'air à échantillonner et 60 lpm d'air propre (ou gaz porteur) circulant en boucle fermée. L'utilisation d'un débit élevé permet de limiter les pertes en particules par diffusion et d'assurer un rapport signal/bruit correct même pour de faibles concentrations en particules. Le cylindre intérieur de chaque DMA est divisé en 4 parties isolées entre elles et dont la tension est maintenue constante durant un cycle de mesure. Le cylindre extérieur est lui divisé en 21 anneaux isolés entre eux, chacun associé à un électromètre et constituant les 21 canaux de mesure de l'analyseur. Grâce à un champ électrique radial, les ions sont acheminés depuis le cylindre intérieur vers l'un des 21 anneaux du cylindre extérieur en fonction de leur mobilité électrique, et l'électromètre correspondant mesure le courant produit par les ions. Chaque mesure d'ion est précédée et suivie d'une mesure d'offset : un chargeur unipolaire de polarité opposée à celle de l'analyseur ainsi qu'un filtre électrique permettent d'éliminer toutes les particules chargées de l'air échantillonné. Les courants parasites dus à l'instrument sont ensuite soustraits aux courants totaux mesurés par les électromètres pour l'obtention du signal final corrigé. L'utilisation de modèles mathématiques et des fonctions de transfert des différents canaux de mesure (déterminées par la géométrie de l'analyseur, les débits, tensions et pertes d'ions) permet finalement l'obtention des spectres de mobilité, dont les valeurs sont réparties sur 28 classes. La résolution en temps de la mesure est définie par l'utilisateur mais le minimum est de l'ordre de la minute, en fonction du bruit de fond.

Afin de permettre la mesure de particules neutres, une version améliorée de l'AIS a été développée (Mirme et al., 2007 ; Mirme and Mirme, 2013). Le NAIS est similaire à l'AIS

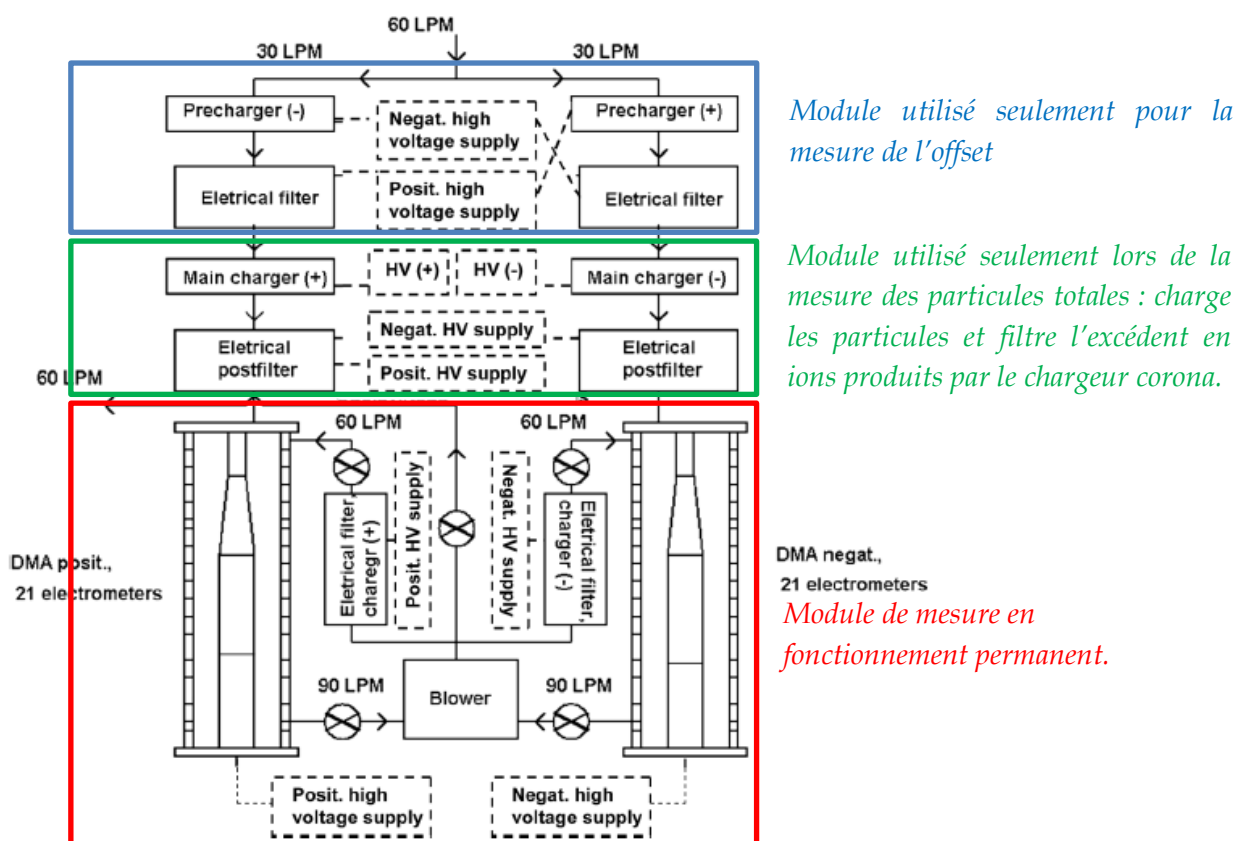


Figure 3-2 Schéma de fonctionnement de l'AIS et du NAIS.

mais comprend un module supplémentaire permettant de charger les particules avant leur entrée dans le DMA (en vert sur la Figure 3-2). Les particules sont chargées grâce à un courant d'ions produit par la décharge d'un chargeur corona. En faisant l'hypothèse que les particules sont à l'équilibre de charge, il est alors possible de connaître leur distribution de charge grâce à la théorie de Fuch. La probabilité de chargement d'une particule dépend principalement de sa taille, de la concentration en ions produits par l'électrode et du temps de résidence des particules dans la zone de chargement. Les ions en excès produits par le chargeur corona ont des tailles inférieures à 2 nm (Asmi et al., 2009 ; Manninen et al., 2011) et sont filtrés électriquement. Lors de ce processus, il n'est pas exclu que des particules à échantillonner soient également filtrées. Par conséquent les concentrations en particules totales fournies par le NAIS en dessous de 2 nm sont associées à un indice de confiance trop faible pour être utilisées dans les conditions atmosphériques.

1.2.c. Le SMPS

L'élément central du SMPS est le DMA, qui sélectionne les particules en fonction de leur mobilité électrique. Toutefois, avant de pénétrer dans le DMA, les particules sont amenées à l'équilibre de charge grâce à une source radioactive ou un chargeur corona. Le nombre de charges portées par chaque particule à l'issue de cette première étape est connu et donné par Wiedensohler (1988). Les particules sélectionnées par le DMA sont finalement comptées à l'aide d'un compteur à condensation (Condensation Particle Counter, CPC). A titre d'exemple, le SMPS du puy de Dôme mesure la distribution en taille des particules comprises entre 10 et 400 nm. Il fonctionne avec une source de ^{63}Ni , un DMA développé au

LaMP (Villani et al., 2008) et un compteur CPC 3010 commercialisé par TSI. Lors de la restitution des concentrations, l'efficacité de comptage du CPC ainsi que la distribution de charge des particules (Wiedensohler, 1988) sont prises en compte dans l'inversion des données.

1.3. Méthode de mesure par condensation : le Particle Size Magnifier (PSM)

La méthode de mesure par condensation consiste en un grossissement des particules par condensation d'une vapeur à leur surface, suivi d'un comptage classique par CPC.

Le PSM utilisé dans le cadre de cette thèse a été développé par la société Airmodus (Finlande) et permet la détection de particules neutres ou chargées à partir de ~1 nm. La difficulté principale associée aux méthodes de comptage par condensation est liée à la possibilité, lorsque l'air est saturé en vapeur condensable, d'observer un phénomène de nucléation homogène. Afin d'obtenir des sursaturations en vapeur suffisamment élevées pour activer les particules à échantillonner sans provoquer de nucléation homogène, il faut choisir un fluide de travail présentant une tension de surface élevée et une faible pression de vapeur saturante. C'est en particulier le cas du diéthylène glycol (DEG), utilisé dans le PSM.

Le principe de mesure employé dans le PSM repose sur le mélange turbulent d'un flux d'air chaud filtré et saturé en vapeur condensable avec le flux d'air à échantillonner présentant une température plus faible. Pour ce faire, de l'air filtré est acheminé dans un saturateur constitué d'un tube d'acier inoxydable fritté autour duquel est présent le DEG sous forme liquide. La porosité du tube est telle que le DEG ne peut pas pénétrer dans le tube sous forme liquide mais uniquement sous forme vapeur. Le saturateur est suivi d'une zone permettant le mélange rapide de l'air chaud saturé en DEG avec l'échantillon plus froid. La zone de mélange est en plastique anti statique pour limiter la perte d'ions et pour éviter les transferts de chaleur entre le saturateur chauffé et la veine de prélèvement plus froide. Après mélange, le flux total est acheminé dans une chambre permettant la croissance de l'aérosol. Les particules sont ensuite envoyées vers un CPC TSI 3010 pour être finalement comptées. Le schéma de fonctionnement du PSM est proposé Figure 3-3.

La probabilité d'activation d'une particule par le DEG est principalement dépendante de la taille de la particule. Plus celle-ci est petite, plus il est nécessaire d'avoir une sursaturation élevée. Le rapport de saturation du DEG dans le PSM est donné par la formule 3-2:

$$S(T) = \frac{P_{DEG}}{P_{DEG_sat}(T)} \quad 3-2$$

Où P_{DEG} est la pression de vapeur du DEG et $P_{DEG_sat}(T)$ la pression de vapeur saturante du DEG à la température T. On définit également le rapport de mélange du PSM comme étant :

$$MR = \frac{Q_{sat}}{Q_{sat} + Q_a} \quad 3-3$$

Où Q_{sat} est le débit mesuré dans le saturateur et Q_a est le débit de l'air à échantillonner dans la veine de prélèvement. Le rapport de saturation du DEG dans le PSM augmente avec le rapport de mélange et augmente également avec la température du saturateur. Afin de limiter un déclenchement de nucléation homogène favorisé par une température du saturateur trop élevée, le rapport de saturation dans l'instrument est ajusté en faisant varier le rapport de mélange par le réglage de Q_{sat} . L'instrument utilisé permet de faire varier le débit du saturateur entre 0.1 et 1 lpm. La correspondance entre le débit du saturateur et le diamètre minimal des particules échantillonnées fournie par le constructeur à partir d'une série de calibrations est donnée dans le Tableau 3-1.

Tableau 3-1 Correspondance entre le débit du saturateur et le diamètre minimal des particules échantillonnées

Plage de débits du saturateur (lpm)	Diamètre minimal échantillonné (nm)
0.1 – 0.3	2.5
0.3 – 0.5	2.0
0.5 – 0.6	1.8
0.6 – 0.7	1.6
0.7 – 0.8	1.4
0.8 – 0.9	1.2
0.9 – 1.0	1

Si la probabilité d'activation d'une particule est principalement déterminée par sa taille, il a également été montré que la charge de la particule ainsi que sa composition chimique jouaient un rôle important (Kangasluoma et al., 2013). La calibration de l'instrument s'effectue avec des ions de taille et de composition chimique connues. Toutefois, l'ensemble des composés chimiques potentiellement présents dans la composition d'une particule atmosphérique ne peut pas être couvert par les calibrations. Il en résulte que les mesures atmosphériques réalisées à l'aide d'un PSM sont entachées d'une incertitude liée à des efficacités d'activation différentes d'un composé à un autre.

L'efficacité d'activation « moyenne » en fonction de la taille des particules obtenue par calibration est prise en compte dans le traitement des concentrations brutes dans le cadre plus global d'une correction pour l'efficacité de détection. L'efficacité de détection regroupe à la fois l'efficacité d'échantillonnage (concerne les pertes par diffusion dans le PSM), l'efficacité d'activation et l'efficacité de comptage (capacité du CPC à compter les particules activées dans le PSM).

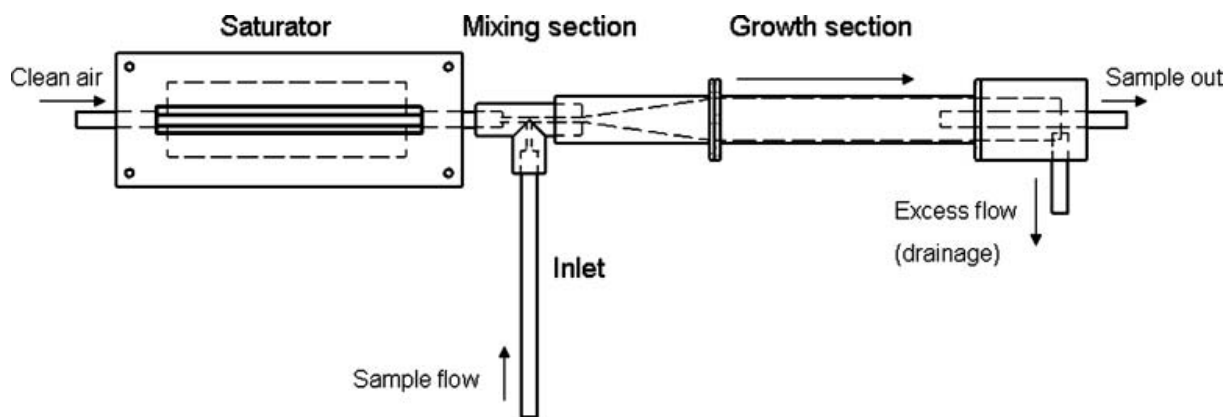


Figure 3-3 Schéma de fonctionnement du PSM

1.4. Détection des particules fines : points forts et points faibles des deux méthodes

L'étude de la FNP requiert en premier lieu la connaissance du spectre dimensionnel des particules, à la fois neutres et chargées, depuis des tailles de l'ordre de 1 nm. Les deux instruments utilisés pour l'obtention de cette information, le NAIS et le PSM, proposent des mesures complémentaires basées sur deux méthodes différentes. Le Tableau 3-2 dresse un résumé des points forts et faibles de ces deux méthodes de mesure appliquées à la détection des particules fines.

Tableau 3-2 Résumé des points forts et faibles de chaque méthode de mesure

Méthode électrostatique : AIS/NAIS		Méthode par condensation : PSM	
Points forts	Points faibles	Points forts	Points faibles
Permet la détection d'ions à partir de 0.8 nm.	Ne permet pas de connaître la concentration en particules neutres en dessous de 2 nm.	Permet de connaître la concentration en particules neutres et chargées à partir de 1 nm.	Ne permet pas une classification en taille aussi précise que l'AIS/NAIS.
Connaissance précise de la taille des particules.		La charge et la composition chimique affectent l'efficacité d'activation : incertitude sur la mesure en atmosphère réelle.	

II. De la mesure LIDAR à la hauteur de couche limite

La hauteur de la CLA est une variable qui peut s'avérer importante dans l'interprétation des mesures effectuées au PDD, qui peut se situer soit au sein de la CLA, soit dans la TL ou bien à l'interface CLA/TL. Afin d'obtenir une estimation de la hauteur de CLA au PDD, ici assimilée à la couche de mélange des aérosols, des mesures LIDAR effectuées depuis le toit du Laboratoire de Météorologie Physique (45°45' N, 3°6' E, 410 m a.s.l) ont été utilisées. Le LIDAR dont dispose le laboratoire est un LIDAR Rayleigh - Mie commercialisé par la société Raymetrics qui émet à 355 nm avec des canaux de polarisation parallèle et perpendiculaire. Cet instrument, dont la résolution verticale est de 7.5 m, fournit des profils de rétrodiffusion, des rapports de dépolarisation et des rapports de mélange en vapeur d'eau. Plus d'informations sur le LIDAR sont proposées par Hervo et al. (2012).

Il existe plusieurs méthodes permettant de calculer la hauteur de CLA à partir des mesures LIDAR. Elles reposent toutes sur le fait que la concentration en particules d'aérosol, et donc le signal LIDAR, présentent une rupture à l'interface entre la CLA et la TL. Parmi l'ensemble de ces méthodes, il en existe une qui s'intéresse à l'étude de l'analogie entre le signal LIDAR et une ondelette. Cette dernière, appelée Wavelet Covariance Technique (WCT) semble, d'après Baars et al. (2008), la plus performante et a donc été utilisée dans le cadre de cette étude. Cette méthode est basée sur l'utilisation des deux équations suivantes qui sont appliquées à l'ensemble des profils de rétrodiffusion (obtenus avec une résolution temporelle de 10 minutes) :

$$W(a,b) = \frac{1}{a} \int_{z_b}^{z_t} S(z) h\left(\frac{z-b}{a}\right) dz \quad 3-4$$

Avec

$$h\left(\frac{z-b}{a}\right) = \begin{cases} 1 : b - \frac{a}{2} \leq z \leq b \\ -1 : b \leq z \leq b + \frac{a}{2} \\ 0 : \text{ailleurs} \end{cases} \quad 3-5$$

Où z représente l'altitude, $S(z)$ est le profil LIDAR rétrodiffusé corrigé par z^2 , z_b et z_t sont les limites inférieure et supérieure du profil, respectivement, b est l'altitude à laquelle la fonction de Haar h est centrée et a représente l'extension verticale, fixée à $12\Delta r$ selon les recommandations de Baars et al. (2008), où $\Delta r = 7.5$ m est la résolution vertical du LIDAR.

L'utilisation de telles mesures LIDAR pour l'obtention de hauteurs de CLA au niveau du PDD est basée sur l'hypothèse que la topographie de la chaîne des Puys n'influence pas la hauteur de CLA à l'endroit de la mesure LIDAR. Cette hypothèse avait déjà été testée par Boulon et al. (2011). En effet, une partie des travaux rapportés dans cet article était consacrée à la validation des estimations de hauteur de CLA au PDD dérivées des mesures LIDAR par des calculs de température potentielle équivalente (T_e) conduits au PDD et à une station

d'altitude intermédiaire (660 m) localisée à proximité du PDD. Les résultats de cette étude montrent que lorsque le LIDAR indique que le PDD est dans la CLA, les T_e calculées aux deux sites sont comparables (aux incertitudes de calcul près) et ont des évolutions fortement corrélées, ce qui suggère que les deux sites sont bien situés dans la même couche atmosphérique. Au contraire, lorsque le LIDAR indique que le PDD est au-dessus de la CLA, les T_e calculées aux deux sites présentent à la fois des valeurs et des évolutions différentes, ce qui suggère dans ce cas que les deux sites sont dans deux couches atmosphériques différentes.

Les variations de hauteur de CLA dérivées des mesures LIDAR ont également été validées durant l'hiver 2012 par l'analyse de la composition chimique des particules réalisée in-situ par spectrométrie de masse au PDD : on observe clairement que lorsque le LIDAR indique que le PDD est en TL, les particules présentent une composition chimique très différente de celle mesurée lorsque le PDD est localisé dans la CLA (Freney et al., en prep.).

III. Etude des caractéristiques d'un évènement de formation de nouvelles particules

III.1. Classification des évènements de nucléation

Un évènement de nucléation, pour être identifié comme tel, doit répondre à 4 critères principaux issus des travaux de Dal Maso et al., (2005) :

- Un nouveau mode distinct doit apparaître dans la distribution en taille ;
- Ce mode doit d'abord concerner les diamètres les plus faibles ;
- Il doit persister pendant plusieurs heures ;
- Il doit montrer dans le temps des signes de déplacement vers les diamètres supérieurs.

Même si des études récentes proposent des méthodes pour automatiser la détection des évènements de nucléation à partir des spectres dimensionnels obtenus par (N)AIS (Kulmala et al., 2012), l'identification des évènements de formation de nouvelles particules reste majoritairement effectuée visuellement par un opérateur.

Après identification, les évènements de nucléation sont soumis à une nouvelle classification qui traduit la possibilité ou non de réaliser une étude approfondie des caractéristiques de l'évènement (calculs des taux de formation et de croissance des particules). La classification des évènements est réalisée visuellement à partir de l'évolution journalière du spectre dimensionnel des ions positifs et négatifs. Les classes communément utilisées pour la répartition des évènements sont issues des travaux de Hirsikko et al. (2007) , enrichis par les travaux de Vana et al. (2008) et Yli-Juuti et al. (2009) :

- Type Ia : on observe une croissance continue depuis les embryons (0.8 nm) jusqu'à des tailles supérieures à 20 nm. L'étude des taux de formation et de croissance des particules est aisée ;

- Type Ib : ces évènements sont moins forts que les évènements de type Ia et il peut arriver que la croissance soit interrompue sur une plage de diamètres. Toutefois l'étude des taux de formation et de croissance reste possible ;
- Type II : on observe clairement la FNP mais la croissance est irrégulière, l'évolution de la distribution en taille n'est pas claire. Il est complexe voire impossible de calculer les taux de formation et de croissance.
- Bump ou Hump : on observe une production intensive d'embryons mais qui n'est pas suivie par une phase de croissance significative. Il est impossible de calculer les taux de formation et de croissance.

Pour chaque type, un exemple d'évènement est présenté Figure 3-4.

III.2. Etude de la croissance des particules

L'étude de la croissance des particules observée à la suite d'un évènement de nucléation est menée en général sur trois classes de tailles représentatives des différentes étapes de croissance : 1.5-3 nm, 3-7 nm et 7-20 nm (Hirsikko et al., 2005). Le facteur de

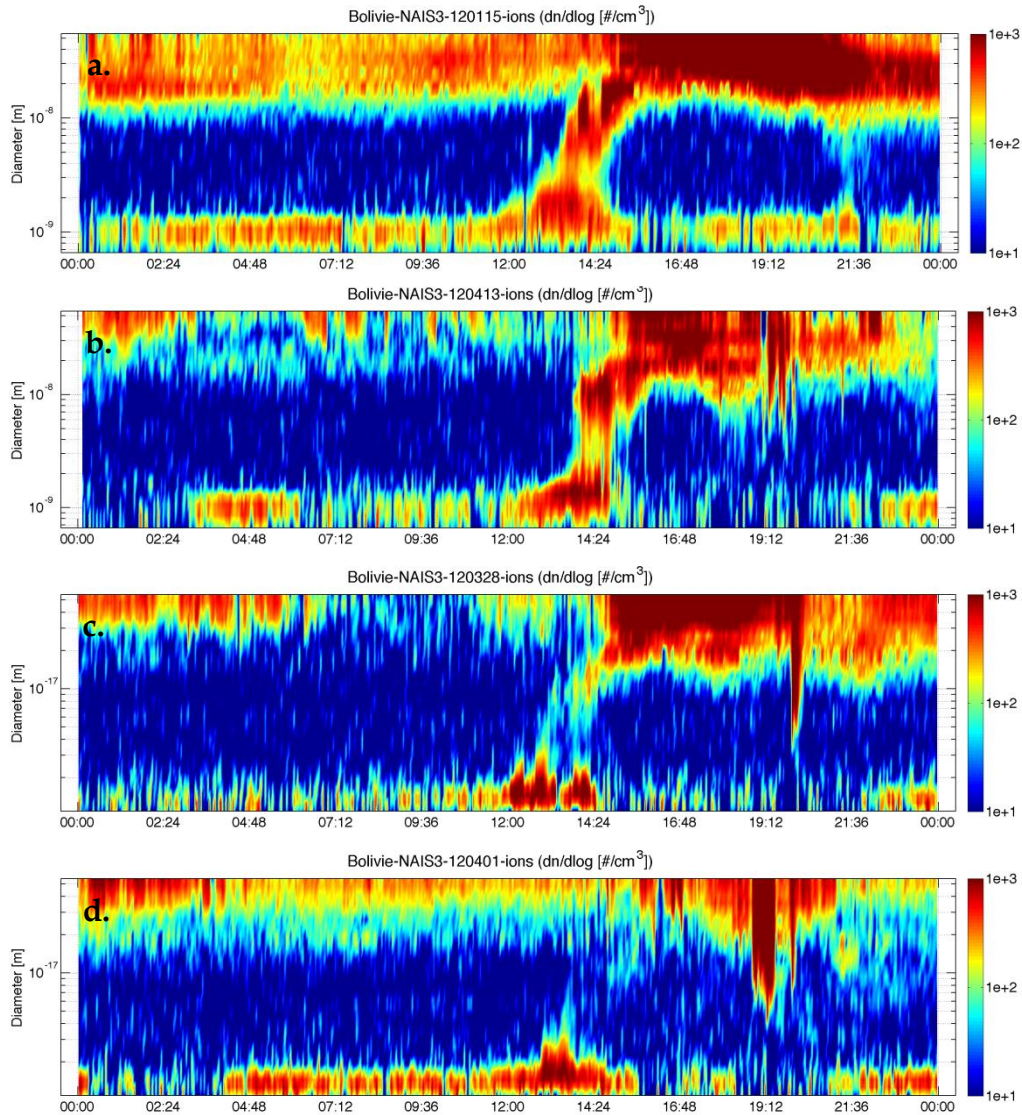


Figure 3-4 Illustration des différents types d'évènements : a) type Ia , b) type Ib, c) type II et d) bump.

croissance GR, exprimé en nm h⁻¹, est calculé pour chacune de ces trois classes et représente l'accroissement en taille d'une population de particules pendant un temps donné. Il existe deux méthodes principales pour le calcul de GR issues des travaux de Hirsikko et al. (2005a) et Dal Maso et al. (2005).

La première méthode, dite « des maxima » et issue des travaux de Hirsikko et al. (2005a), est celle utilisée pour l'analyse des évènements de FNP réalisée dans le cadre de cette thèse. Elle consiste à trouver, pour tous les canaux de taille de l'AIS compris entre ~1.5 et ~20 nm, le temps auquel est obtenu le maximum de concentration dans chaque canal. Afin de détecter ce maximum, une distribution normale est ajustée à la concentration de chacun des canaux. Pour chaque classe de taille (1.5-3 nm, 3-7 nm ou 7-20nm), on représente ensuite le diamètre moyen de chaque canal en fonction du temps auquel est obtenu le maximum de concentration correspondant. Le GR correspond alors à la pente de la droite obtenue par régression linéaire sur les couples temps-diamètre. La méthode est illustrée sur la Figure 3-5 pour la détermination du GR sur la classe de taille 1.5-3 nm.

La seconde méthode, issue des travaux de Dal Maso et al. (2005), consiste à ajuster à la distribution en taille des particules la somme de trois log-normales (dont l'une est ajustée au mode nucléation) puis à rechercher, à chaque pas de temps, quel est le diamètre moyen du mode nucléation. Le GR est ensuite obtenu dans chacune des trois classes de taille par régression linéaire sur les couples temps-diamètre issus de l'étape précédente. Yli-Juuti et al. (2009) ont montré que les GR obtenus par les deux méthodes entre 3 et 20 nm montraient des différences allant jusqu'à 25%, c'est-à-dire du même ordre que les différences observées lorsque les GR sont dérivés d'instruments différents.

III.3. Calcul du taux de formation des particules

Le taux de formation des particules neutres de 2 nm (J_2) est calculé à l'aide de l'équation 3-6 issue des travaux de Kulmala et al. (2007):

$$J_2 = \frac{dN_{2-3}}{dt} + CoagS_2 \times N_{2-3} + \frac{1}{1nm} GR_{1.5-3} \times N_{2-3} \quad 3-6$$

Où N_{2-3} est la concentration en particules de diamètre compris entre 2 et 3 nm, $CoagS_2$ représente la coagulation des particules de 2 nm sur des particules préexistantes de diamètre supérieur et $GR_{1.5-3}$ correspond au facteur de croissance des particules appartenant à la classe de taille 1.5 - 3 nm. Tous les paramètres précédemment cités sont calculés à partir des concentrations en particules mesurées par le NAIS.

Dans le cas des particules chargées, deux termes de puits sont ajoutés à l'équation 3-6 afin de prendre en compte la recombinaison des ions ainsi que leur attachement à des particules neutres de diamètre supérieur:

$$J_2^\pm = \frac{dN_{2-3}^\pm}{dt} + CoagS_2 \times N_{2-3}^\pm + \frac{1}{1nm} GR_{1.5-3} \times N_{2-3}^\pm + \alpha \times N_{2-3}^\pm N_{<3}^\mp - \beta \times N_{2-3}^\pm N_{<2}^\pm \quad 3-7$$

Où N_{2-3^+} correspond à la concentration en ions positifs ou négatifs de diamètre compris entre 2 et 3 nm et $N_{<y^+}$ correspond à la concentration en ions positifs ou négatifs de diamètre inférieur à y nm, toutes deux dérivées des mesures de l'AIS ou du NAIS. α est le coefficient

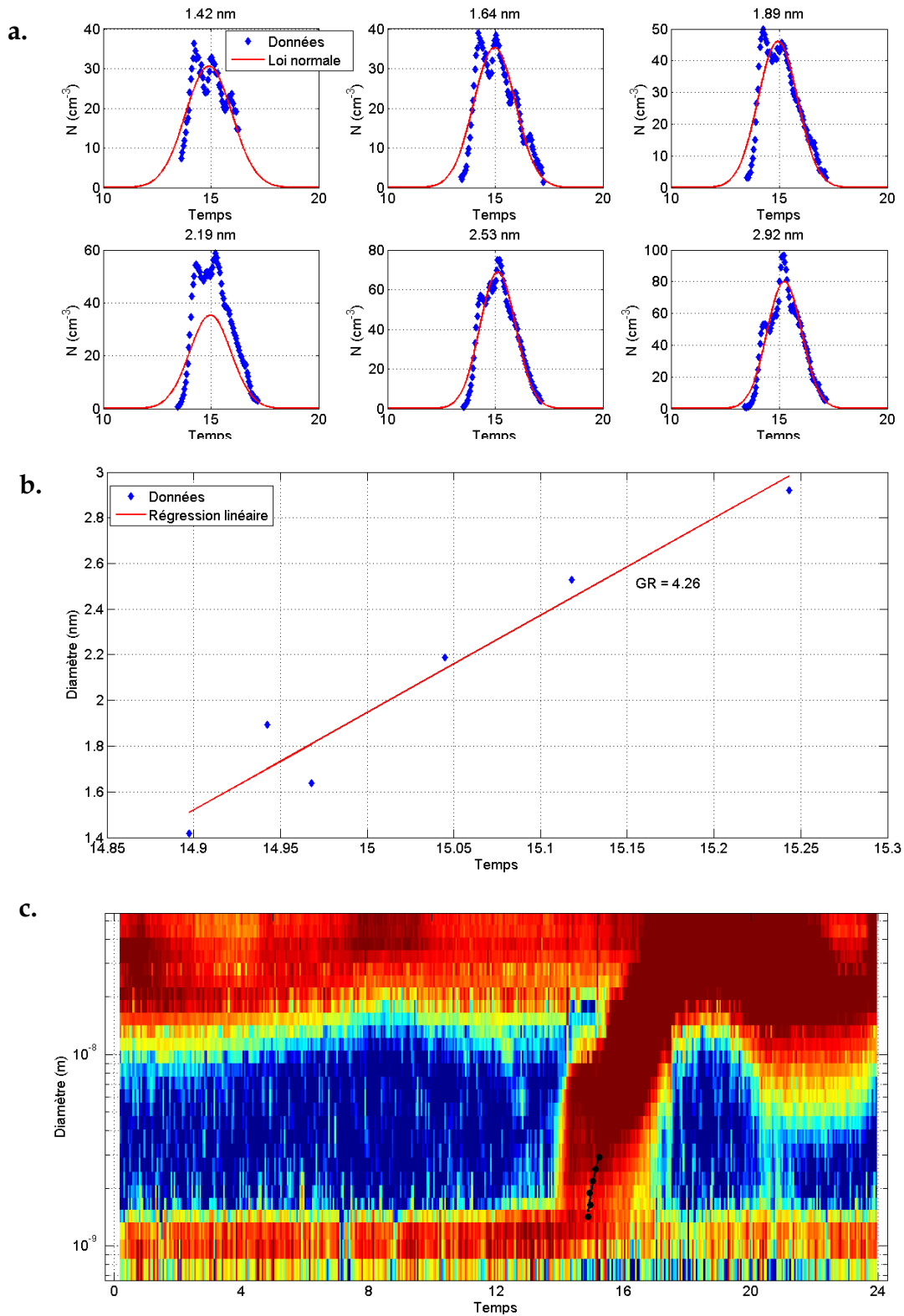


Figure 3-5 Détermination du GR par la méthode des maxima. a) Détermination du temps d'obtention des maxima de concentration dans chaque canal de taille. b) Régression linéaire sur les couples temps-diamètre dont la pente correspond au GR. c) Visualisation de la croissance des particules dans la première classe de taille sur le spectre dimensionnel.

associé à la recombinaison ion-ion et β est le coefficient d'attachement des ions sur des particules neutres. Les valeurs des deux coefficients ont respectivement été fixées à $1.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ et $0.01 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (Tammet and Kulmala, 2005).

A partir des concentrations totales en particules de diamètre compris entre 1 et 2.5 nm mesurées avec le PSM, il est possible d'obtenir le taux de formation des particules de 1.5 nm, et ainsi de s'approcher un peu plus du diamètre critique de nucléation. L'équation utilisée dans ce cas pour le calcul du taux de formation est très similaire à l'équation 3-6 :

$$J_{1.5}^{tot} = \frac{dN_{1-2.5}^{\pm}}{dt} + CoagS_{1.5} \times N_{1-2.5}^{\pm} + \frac{1}{1.5nm} GR_{1.5-3} \times N_{1-2.5}^{\pm} \quad 3-8$$

Où $N_{1-2.5}$ est la concentration en particules de diamètre compris entre 1 et 2.5 nm mesurée avec le PSM, $CoagS_{1.5}$ représente le puits par coagulation pour les particules de 1.5 nm de diamètre (calculé à partir des mesures du NAIS) et $GR_{1.5-3}$ correspond au facteur de croissance des particules appartenant à la classe de taille 1.5-3 nm (calculé à partir des mesures du NAIS).

IV. Prise en compte de la croissance hygroscopique des particules dans les calculs de puits

IV.1. Puits de condensation: méthode de calcul

Les différentes études proposées dans la suite de ce manuscrit font appel à des calculs du puits de condensation, qui correspond au puits que représente la population d'aérosols préexistants pour les vapeurs condensables. Le calcul de ce puits utilise les distributions en taille mesurées par SMPS selon (Pirjola et al., 1999):

$$CS = 4\pi D_{vap} \int_0^{\infty} r \beta(r) N(r) dr \quad 3-9$$

Où D_{vap} est le coefficient de diffusion de la vapeur qui condense, r est le rayon de la particule et $N(r)$ est la concentration en particules de rayon r . Le coefficient $\beta(r)$ est calculé à partir du nombre de Knudsen selon :

$$\beta(r) = \frac{1 + Kn(r)}{1 + Kn(r) \left(\frac{4}{3\alpha} + 0.337 \right) + \frac{4}{3\alpha} Kn(r)^2} \quad 3-10$$

Où $Kn(r)$ est le nombre de Knudsen donné par $Kn(r) = \lambda/r$, λ correspondant au libre parcours des molécules (fonction de la température et de la pression), et α est le coefficient d'accommodation, généralement fixé à 1.

Il apparait ainsi que si $Kn(r) \gg 1$ (régime moléculaire), $CS \propto r^2$, et si $Kn(r) \ll 1$ (régime continu), alors $CS \propto r$. De manière générale, $CS \propto r^\delta$ avec $1 < \delta < 2$.

Les mesures obtenues à partir du SMPS correspondant à des conditions « sèches », il est donc nécessaire, afin de prendre en compte la croissance hygroscopique des particules à humidité ambiante, d'estimer, en fonction de l'humidité relative, les diamètres « humides » des particules avant de procéder aux calculs de puits. Deux paramétrisations différentes du facteur de croissance en fonction de l'humidité relative adaptées à chaque site ont été utilisées pour le PDD et CHC et sont présentées dans la suite de ce paragraphe. On notera que la croissance hygroscopique a également été prise en compte dans le calcul du puits de coagulation, qui correspond au puits que représentent les particules préexistantes pour les embryons fraîchement formés.

IV.2. Paramétrisation du HGF pour le puy de Dôme

Afin d'estimer le facteur de croissance hygroscopique (HGF) des particules à partir de l'humidité relative (RH) au PDD, nous avons utilisé une paramétrisation issue des travaux de Zhou et al. (2001) :

$$HGF = \left(1 - \frac{RH}{100}\right)^{\gamma} \quad 3-11$$

L'exposant γ est une fonction linéaire du diamètre d_p et a été paramétré, pour chaque saison, à partir de mesures de HGF réalisées par Hygroscopicity Tandem Differential Mobility Analyser (HTDMA) au PDD sur des populations d'aérosol monodispersés (25, 35, 50, 75, 110, 165 nm) à RH = 90%. Les valeurs de HGF obtenues à partir de l'équation 3-9 semblent être surestimées pour les particules de diamètre supérieur à 300 nm et pour les humidités relatives supérieures à 90% (Hämeri et al., 2001). Toutefois, nous avons montré, dans le cadre de l'étude que nous avons conduite au PDD (Chapitre 5, paragraphe I.1) que les particules supérieures à 300 nm n'apportaient qu'une contribution mineure au puits, et nous avons donc fait l'hypothèse que le fait de surestimer le puits qui leur été associé aurait un impact négligeable sur le puits total. Par contre, en accord avec les recommandations formulées par Hörrak et al. (2008), les humidités relatives supérieures à 90% ont été filtrées.

IV.3. Paramétrisation du HGF pour le site de Chacaltaya (CHC)

Afin de prendre en compte la croissance hygroscopique des particules dans le calcul du puits de condensation à CHC, une paramétrisation du facteur de croissance en fonction de l'humidité relative construite à partir de mesures conduites dans le bassin Amazonien a été utilisée (Rissler et al., 2006) :

$$HGF = \left[1 + A \cdot \left(\frac{RH/100}{1 - RH/100}\right)\right]^{\frac{1}{3}} \quad 3-12$$

Où le paramètre A est sans dimension et dépend du diamètre d_p des particules selon :

$$A(d_p) = B \cdot \log(d_p) + C \cdot d_p + D \quad 3-13$$

Les paramètres B, C et D dépendent de la saison et ont également été tirés des travaux de Rissler et al. (2006). Les équations précédentes sont valables pour des humidités relatives comprises entre 30 et 90% et pour des particules de diamètres compris entre 35 et 440 nm.

Pour les particules de diamètre supérieur, la valeur du paramètre A obtenue à 440 nm a été utilisée ; pour les particules de diamètre inférieur à 35 nm, la valeur de HGF a été fixé à 1. Les mesures obtenues dans des conditions d'humidité relative situées en dehors de la plage 30-90% ont été filtrées pour cette analyse.

Chapitre 4 La formation de nouvelles particules: un processus fréquent et favorisé à haute altitude

La formation de nouvelles particules à haute altitude, même si elle reste globalement faiblement documentée, a fait l'objet d'études conduites durant les dernières décennies. Les résultats de ces travaux suggèrent que le processus de FNP n'est pas anecdotique à haute altitude. En Europe, ce processus est observé à des fréquences typiquement comprises entre 18 et 36% pour les sites de Hohenpeissenberg (Allemagne, 980 m), du puy de Dôme et du Jungfraujoch (Suisse, 3580 m) (Venzac et al., 2007 ; Boulon et al., 2010; Manninen et al., 2010; Boulon et al., 2011). Des valeurs plus faibles ont été rapportées par Asmi et al. (2011b) à Pallas (Finlande, 560 m), alors que les travaux récents de Vakkari et al. (2011) font état d'une fréquence moyenne de 69% obtenue sur deux ans de mesure à Botsalano (Afrique du Sud, 1400 m). Les fréquences d'observation de la FNP varient notamment en fonction du positionnement géographique des stations, et donc de l'environnement qui les caractérise, et éventuellement en fonction des saisons.

L'objectif de ce premier chapitre de résultats se limite à la présentation de nouvelles observations de FNP à haute altitude, et non à la compréhension du processus qui fera l'objet du chapitre suivant. La première section, dédiée au puy de Dôme, rapporte d'abord des statistiques simples concernant l'occurrence de la FNP obtenues dans le cadre d'une étude plus vaste portant sur les embryons chargés et leur implication dans le processus de nucléation (Rose et al., 2013). Cette analyse, basée sur cinq ans de mesure, est suivie d'un cas d'étude consacré à la FNP en troposphère libre observée durant le mois de Février 2012 sous l'influence de conditions atmosphériques inhabituelles (Rose et al., 2014).

La seconde partie de ce chapitre dresse, sur une année de mesure, le bilan des observations de FNP à Chacaltaya, la plus haute station du monde disposant de l'instrumentation permettant une caractérisation in situ des particules d'aérosol. Une analyse détaillée des événements détectés, depuis leur classification jusqu'au calcul des taux de formation et de croissance des embryons est proposée (Rose et al., 2015) .

Enfin, la dernière partie de ce chapitre s'intéresse à la FNP en atmosphère marine. Une première étude visant à une analyse de l'occurrence du processus en fonction de l'altitude est réalisée sur la base de données obtenue durant la campagne de mesures aéroportées conduite à l'automne 2012 dans le cadre du projet HYMEX. Une seconde étude, utilisant cette fois les données recueillies durant la campagne intensive de l'été 2013 portée par le projet CHARMEX, propose une analyse plutôt focalisée sur l'extension horizontale du processus.

I. De nouvelles observations d'un processus fréquent au puy de Dôme

1.1. Le site de mesure

La station se trouve à 1465 m d'altitude, au sommet du puy de Dôme, compté parmi les plus jeunes volcans de la Chaîne des Puys. Localisée à 16 km à l'ouest de Clermont Ferrand (300 000 habitants), la station est située dans un environnement principalement constitué de forêts et de champs. La station présente une situation stratégique pour l'étude des particules d'aérosol et des nuages car la Chaîne des Puys est une des premières chaînes de montagnes rencontrée par les flux d'ouest. Elle propose en particulier des situations nuageuses variées (nuages orographiques, frontaux, convectifs, nuages chauds et/ou froids ...) et des degrés de pollution variables en fonction des conditions atmosphériques. La singularité de ce site lui a permis d'intégrer plusieurs réseaux dédiés à la surveillance de la qualité de l'air et à la compréhension des processus atmosphériques impliquant à la fois les gaz, les particules d'aérosol et le nuage. On pourra citer les réseaux EMEP et ACTRIS qui opèrent à l'échelle Européenne, ainsi que le réseau GAW déployé à l'échelle mondiale.

En complément des instruments de mesure dédiés à l'étude du spectre dimensionnel des particules d'aérosol présentés dans le Chapitre 3 de ce manuscrit (SMPS, (N)AIS, PSM), la station du puy de Dôme est équipée d'une instrumentation variée permettant le suivi en continu de divers paramètres atmosphériques et caractéristiques des phases gazeuse et particulaire:

- Paramètres météorologiques de routine : température, pression, vitesse et direction du vent, rayonnement, humidité relative, contenu en eau du nuage ;
- Propriétés optiques des particules (néphélomètre, Multi Angle Absorption Photometer (MAAP)) ;
- Autres paramètres physiques de l'aérosol (spectre dimensionnel supermicronique, masse totale par TEOM-FDMS) ;
- Propriétés hygroscopiques des particules (Hygroscopic Tandem Differential Mobility Analyser (HTDMA), chambre CCN) ;
- Radioactivité liée à la présence de Radon ;
- Composition chimique des particules en ions inorganiques et en carbone organique et élémentaire (par prélèvement sur filtre) ;
- Composition de la phase gaz : CO₂ (3 mesures : chromatographie en phase gazeuse in situ, Picarro, prélèvement en canister suivi d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse), gaz à effet de serre, (chromatographie en phase gazeuse), polluants atmosphériques principaux (SO₂, NO_x, CO, O₃), mesures ponctuelles de COV (cartouches Tenax puis analyse par chromatographie en phase gazeuse).

Les instruments de mesure dédiés à l'étude des particules d'aérosol, à l'exception du (N)AIS et du PSM, sont connectés, au choix de l'opérateur, à deux types de veine de

prélèvement : les premières ont un diamètre de coupure de 30 μm et permettent l'échantillonnage, en cas de présence de nuage, de l'ensemble des particules interstitielles et des particules résiduelles de gouttelettes de nuage (Whole Air Inlet, WAI, Sellegri et al., 2003 ; Venzac et al., 2009) alors que les secondes proposent un échantillonnage exclusif des particules interstitielles (présentes entre les gouttelettes de nuage). La quasi-totalité des mesures auxquelles nous nous intéressons sont réalisées via les WAI, les veines interstitielles étant principalement utilisées lors de campagnes de mesure intensives dédiées à l'étude des processus nuageux.

Le (N)AIS et le PSM échantillonnent quant à eux via des veines individuelles de longueurs réduites afin de limiter les pertes par diffusion des particules de petite taille dans les lignes de prélèvement.

1.2. Observation de la FNP sur le long terme

Les résultats présentés dans cette partie ont été publiés dans l'article « Long-term observations of cluster ion concentration, sources and sinks in clear sky conditions at the high altitude site of the puy de Dôme, France », paru dans la revue Atmospheric Chemistry and Physics (ACP) (Rose et al., 2013) et proposé en annexe de ce manuscrit.

L'étude de la FNP au PDD a déjà fait l'objet de plusieurs publications durant les dernières années (Venzac et al., 2007; Manninen et al., 2010; Boulon et al., 2011). Les travaux rapportés ici portent sur une période plus longue que celles explorées précédemment (Février 2007 – Février 2012) et proposent, en plus d'une analyse statistique sur le nombre et le type d'événements de FNP observés, une étude des propriétés (concentration et taille) des embryons chargés. Ce deuxième aspect sera abordé dans le Chapitre 5 de ce manuscrit.

L'analyse présentée ici porte ainsi sur 1435 jours de données obtenues au PDD entre Février 2007 et Février 2012. La fréquence de FNP associée à cette période est de 29.9%, identique à la fréquence de ~30% issue des études précédentes réalisées sur des périodes plus courtes. 996 jours ont été identifiés comme étant sans événement de FNP, et seulement

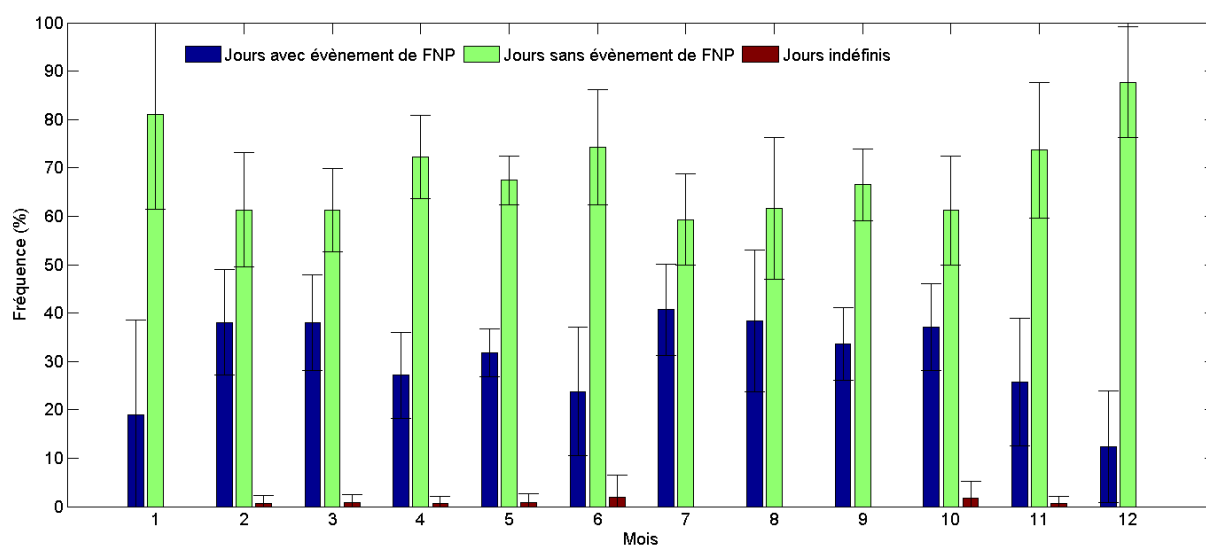


Figure 4-1 Fréquences mensuelles moyennes d'obtention de jours avec ou sans évènement de FNP et de jours indéfinis au PDD entre Février 2007 et Février 2012.

10 jours comme indéfinis. L'analyse des variations mensuelles moyennes de la fréquence de FNP illustrées par les histogrammes bleus sur la Figure 4-1 révèle 3 maxima présentant des fréquences proches de 40% : un premier maximum est observé à la transition hiver – printemps, un deuxième est détecté en été et un dernier en automne. Une tendance similaire avait été observée par Boulon et al. (2011), avec cependant des maxima légèrement plus marqués.

Le Tableau 4-1 présente les résultats de la classification des événements de FNP suivant les critères présentés dans le paragraphe III.1 du Chapitre 3 de ce manuscrit. Considérant l'ensemble des données, les événements de type Ia (nucléation suivie d'une croissance claire) sont relativement rares et ne représentent que 8,8% du total des événements observés. Au contraire, les événements de type bump, pour lesquels la croissance des embryons n'est pas clairement observée, sont prédominants (39,3% des événements). L'interruption fréquente de la croissance des particules au PDD s'explique principalement 1) par le fait que les stations d'altitude, à l'image du PDD, sont soumises à des masses d'air non homogènes provenant alternativement de la CLA et de la TL et 2) par la présence fréquente de nuage à la station. Une étude plus approfondie de la variation saisonnière du type d'événements révèle que les événements de type II prédominent en hiver et au printemps, représentant respectivement 44,7 et 33,1% de l'ensemble des observations. En été et en automne, ce sont les événements de type bump qui sont le plus représentés (65,6 et 40,4% respectivement).

Tableau 4-1 Statistiques concernant la fréquence d'observation et le type d'événement de FNP au PDD en fonction de la saison entre Février 2007 et Février 2012.

	Jours avec FNP						Jours sans FNP	Jours indéfinis
	Nombre	Fréquence (%)	Type d'événement (%)				Nombre	Nombre
			Ia	Ib	II	Bump		
Hiver	85	24	7	18	45	29	268	2
Printemps	117	32	11	32	33	24	249	2
Eté	122	33	8	7	19	66	245	4
Automne	109	31	8	21	30	40	234	2
Toutes saisons	433	30	9	20	29	39	996	10

L'analyse détaillée des caractéristiques des événements de FNP au PDD, notamment en termes de taux de formation et de croissance des particules, ainsi que l'étude des paramètres atmosphériques influençant le processus n'ont pas été réalisées dans le cadre de

cette thèse. Bien que traitées sur une période plus courte, ces questions ont fait l'objet de travaux conduits par Boulon et al. (2011). La présente étude, comme mentionné précédemment, s'est plutôt intéressée aux propriétés des embryons chargés, en et particulier aux variations de ces propriétés observées lors du déroulement d'événements de FNP. Les résultats correspondants sont présentés dans le Chapitre 5 de ce manuscrit, plus orienté vers la compréhension du processus de FNP.

L'occurrence d'événements de FNP au sommet du PDD soulève la question de la répartition verticale de ces événements et d'un éventuel déroulement du processus en TL. Boulon et al. (2011) avait démontré, en plaçant un AIS à 660 m d'altitude à 12 km au Sud-Est du PDD, en simultané au NAIS présent au sommet du PDD, qu'environ la moitié des événements de FNP étaient détectés aux deux altitudes, alors que l'autre moitié n'était observée qu'au PDD. Toutefois, pour les événements détectés uniquement au PDD, la hauteur de CLA était très proche de l'altitude de la station, laissant ainsi persister un doute sur le fait que la FNP ait lieu en TL ou à l'interface CLA/TL.

Des circonstances inhabituelles de grand froid conduisant à des conditions atmosphériques particulières lors de l'hiver 2012 nous ont permis d'étudier sans ambiguïté l'occurrence d'événements de FNP en TL. Cette étude fait l'objet du paragraphe suivant.

1.3. Observation d'événements de FNP en troposphère libre au PDD

Les résultats de cette étude sont publiés dans la revue Atmospheric Chemistry and Physics Discussions depuis Juillet 2014 dans l'article « Major contribution of neutral clusters to new particle formation in the free troposphere » (Rose et al., 2014), dont la version révisée est proposée en annexe de ce manuscrit.

1.3.a. Identification des conditions de troposphère libre durant l'hiver 2012

Il est relativement rare que la station du PDD se trouve en TL en journée, hormis lorsque les mouvements de masses d'air convectifs sont limités. Cette condition a été remplie à plusieurs reprises durant l'hiver 2012, donnant ainsi l'opportunité d'étudier le déroulement

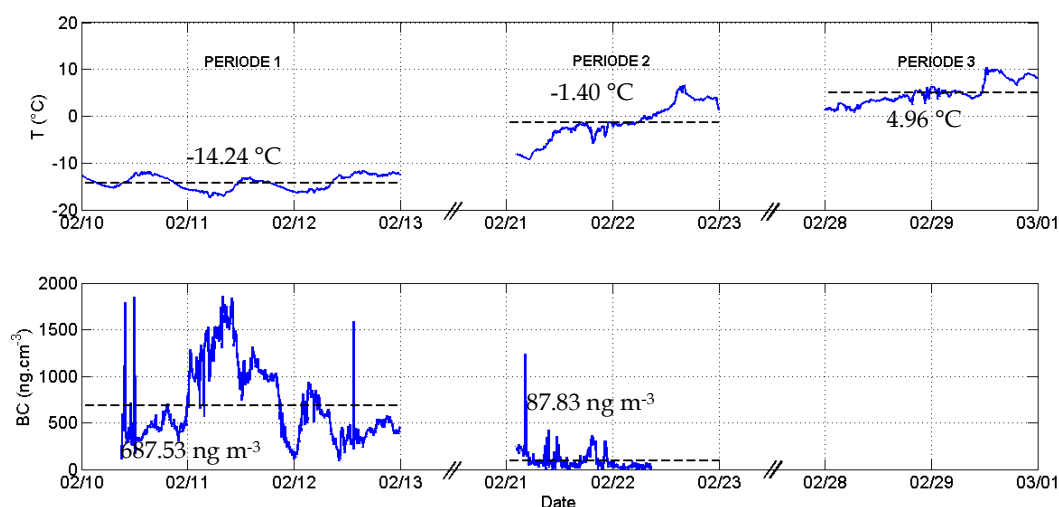


Figure 4-2 Evolution de la température (figure supérieure) et de la concentration en carbone suie (figure inférieure) durant la période d'étude. L'absence de valeurs de BC durant la période 3 est due à une panne instrumentale. Les lignes pointillées et les valeurs chiffrées associées apposées sur la figure correspondent aux moyennes calculées pour les 3 sous périodes 1, 2 et 3.

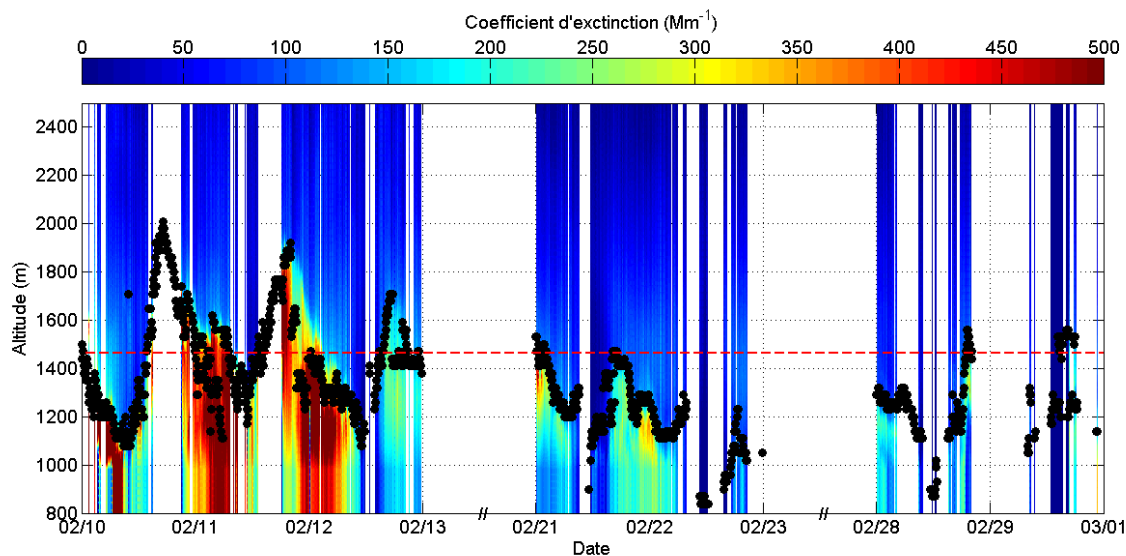


Figure 4-3 Hauteur de la CLA dérivée des mesures LIDAR (points noirs). La ligne pointillée rouge correspond à l'altitude du PDD.

de processus diurnes en TL au PDD. Les résultats présentés dans ce paragraphe portent en particulier sur des mesures obtenues en Février 2012 : les températures très faibles relevées en France et en Europe de l'est durant cette période ont conduit à des hauteurs de CLA inhabituellement basses en journée, couplées à des niveaux de pollution élevés (Figure 4-2). L'étude proposée ici est focalisée sur 7 jours (les 10, 11, 12, 21, 22, 28 et 29 février) qui offraient la possibilité d'étudier le déclenchement de la FNP en TL et dans des conditions de ciel clair. Les jours présentant des conditions nuageuses ont été volontairement filtrés car des travaux précédents ont montré que la présence de nuage, à travers le puits important que représentent les gouttelettes, impactait significativement la formation et la survie des embryons à haute altitude (Lihavainen et al., 2007 ; Venzac et al., 2007).

La Figure 4-3 présente la hauteur de CLA calculée par WCT à partir des mesures LIDAR. On notera que la présence de nuages à haute altitude empêche la détermination à la fois du coefficient d'extinction et de la hauteur de CLA. C'est le cas par exemple dans la matinée du 29 Février. Par contre, lorsque des nuages sont détectés à une altitude inférieure à celle de la station, la valeur du coefficient d'extinction demeure incertaine mais il est possible de donner une estimation de la hauteur de CLA correspondant à l'altitude de la base du nuage ; c'est en particulier le cas dans l'après-midi du 10 Février.

On observe que les 21, 22, 28 et 29 Février la hauteur de CLA n'excède quasiment jamais l'altitude du PDD, ce qui suggère que la station demeure en permanence en TL. Au contraire, les 10, 11 et 12 Février, la hauteur de CLA présente une variation journalière marquée avec un maximum (entre 1700 et 2000 m) obtenu aux alentours de 17h00 (UTC). Ainsi, pour ces jours-là, la station est en TL jusqu'à 12h00 puis elle est progressivement atteinte par la CLA durant l'après-midi. Tous les jours sélectionnés permettent ainsi de s'intéresser à l'occurrence et aux caractéristiques du processus de FNP (qui se déroule préférentiellement dans la matinée) dans des conditions de TL clairement identifiées, donnant à cette étude un caractère novateur et unique par rapport aux travaux précédemment rapportés dans la littérature (ex: Venzac et al., 2008 ; Boulon et al., 2011) .

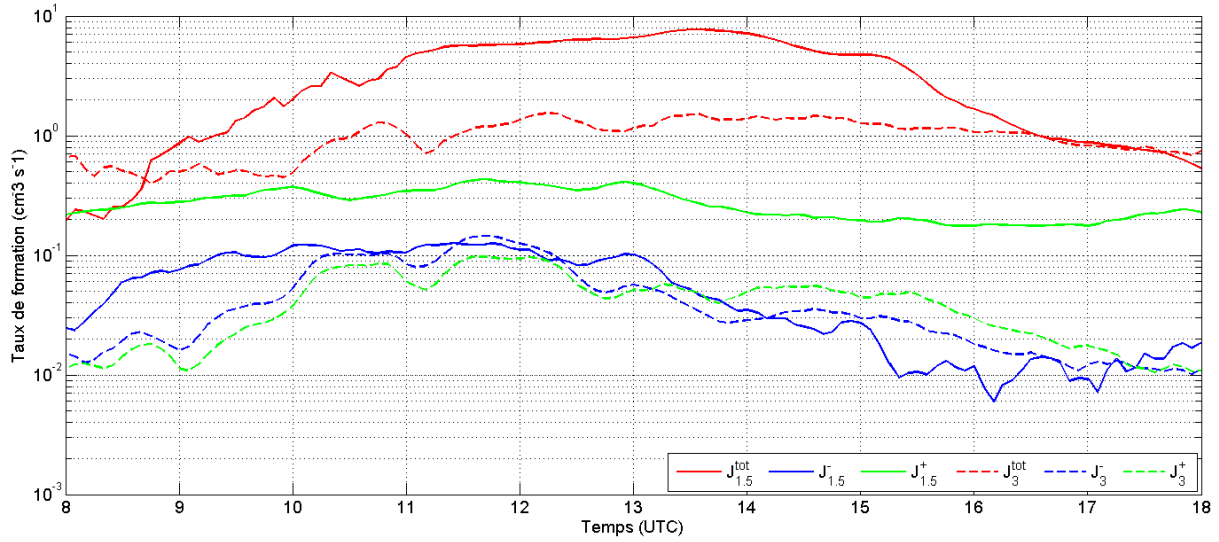


Figure 4-4 Variations moyennes des taux de formation chargés et total pour les embryons de 1.5 et 3 nm de diamètre. Seules les heures de jour sont représentées sur la figure.

1.3.b. Taux de formation et de croissance des embryons

Parmi les sept jours sélectionnés, cinq présentent des événements de FNP (10, 11, 12, 28 et 29 Février) alors que les deux restants (21 et 22 Février) sont considérés comme sans événement. Pour chacun des événements de FNP, le taux de formation total des embryons de 1.5 nm de diamètre ($J_{1.5}^{tot}$) a été calculé selon l'équation 3-8 introduite dans le Chapitre 3 de ce manuscrit. La concentration totale en embryons de diamètre compris entre 1 et 2.5 nm mesurée par le PSM, ainsi que le taux de croissance des embryons entre 1.5 et 3 nm dérivé de la mesure des embryons chargés du NAIS ont été utilisés dans le calcul. Le taux de formation des embryons chargés ($J_{1.5}^{+/-}$) a également été calculé, selon l'équation 3-7 du Chapitre 3 de ce manuscrit, en utilisant les concentrations en embryons chargés de diamètre compris entre 1 et 2.5 nm ainsi que les taux de croissance des embryons entre 1.5 et 3 nm, tous deux obtenus à partir des mesures du NAIS. Enfin, les taux de formation chargés et total en embryons de diamètre 3 nm ($J_3^{+/-}$ et J_3^{tot} , respectivement) ont été calculés en utilisant les concentrations en embryons et le taux de croissance pour la classe de taille 3 - 5 nm dérivés des mesures du NAIS.

La Figure 4-4 présente la variation journalière moyenne des taux de formation des embryons de 1.5 et 3 nm de diamètre et le Tableau 4-2 donne, pour chaque événement, les valeurs moyennes de ces taux de formation calculées sur la durée de l'événement, ainsi que les taux de croissance des embryons pour les deux classes de taille 1.5 - 3 nm et 3 - 5 nm. Il apparaît tout d'abord que les taux de formation totaux ($J_{1.5}^{tot}$ et J_3^{tot}) excèdent les taux de formation chargés ($J_{1.5}^{+/-}$ et $J_3^{+/-}$) de plus d'un ordre de grandeur. On observe également que le taux de formation des embryons positifs de 1.5 nm est en moyenne plus élevé que celui des embryons négatifs. Ces observations font l'objet d'un paragraphe complet proposé dans le Chapitre 5 de ce manuscrit et dédié à l'étude de l'impact de la charge des embryons sur le processus de FNP ; elles ne seront par conséquent pas développées plus amplement ici.

Les différents taux de formation présentent des variations journalières marquées. C'est en particulier le cas pour $J_{1.5}^{tot}$ qui atteint des valeurs maximum de l'ordre de $7.7 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$

entre 11h00 et 15h00 qui sont presque 40 fois supérieures aux valeurs minimum obtenues aux alentours de 08h00 (Figure 4-4). Des différences importantes sont également observées d'un évènement à l'autre : c'est de nouveau $J_{1.5}^{tot}$ qui montre les variations les plus significatives avec un facteur 43 entre les valeurs minimum obtenues le 28 et les valeurs maximum obtenues le 12 Février. On remarque également que les taux de formation des embryons de 3 nm sont inférieurs aux taux de formation des embryons de 1.5 nm. Ceci s'explique en particulier par la perte des embryons par coagulation entre eux, ou sur des particules préexistantes lors de leur croissance.

Tableau 4-2 Taux de formation (chargés et total) et de croissance des embryons de 1.5 et 3 nm de diamètre pour chaque évènement de FNP. Les instruments utilisés pour le calcul de chacune des grandeurs sont indiqués, avec en plus le mode de fonctionnement, « Chargé » ou « Total » dans le cas du NAIS.

	GR _{1.5-3}	GR ₃₋₅	$J_{1.5}^{+}$	$J_{1.5}^{-}$	J_3^{+}	J_3^{-}	$J_{1.5}^{tot}$	J_3^{tot}
	(nm h ⁻¹)		(cm ⁻³ s ⁻¹)				(cm ⁻³ s ⁻¹)	
	NAIS		NAIS				PSM	NAIS
	<i>Chargé</i>		<i>Chargé</i>					<i>Total</i>
10	1.65	8.45	0.084±0.057	0.025±0.033	0.049±0.044	0.062±0.050	2.87±3.71	1.38±0.91
11	1.93	3.58	-	0.010±0.030	-	0.013±0.009	0.58±0.64	0.34±0.23
12	14.36	15.57	0.468±0.083	0.311±0.100	0.139±0.071	0.245±0.147	18.24±10.11	2.20±0.94
28	1.90	-	0.183±0.067	0.022±0.027	-	-	0.42±0.28	-
29	10.45	5.06	0.686±0.148	0.132±0.070	0.011±0.011	0.011±0.012	4.32±2.84	0.60±0.58

Les taux de formation totaux obtenus pour les embryons de 1.5 nm au PDD sont similaires à ceux rapportés par Kulmala et al. (2013) pour la station de Hyytiälä (Finlande) qui présente des valeurs maximum de l'ordre de 5 cm⁻³s⁻¹ détectées aux alentours de 12h00 UTC. Par contre les taux de formation chargés $J_{1.5}^{+/-}$ sont en moyenne plus faibles à Hyytiälä, compris entre 3×10⁻² et 6×10⁻² cm⁻³ s⁻¹. Ce constat confirme les observations précédentes de Boulon et al. (2010) et Manninen et al. (2010) qui suggèrent que les processus de nucléation impliquant les embryons chargés sont favorisés à haute altitude.

Concernant les taux de croissance des embryons, on observe également des variations importantes d'un évènement à l'autre, avec des facteurs de 8.7 et 4.3 observés entre les valeurs extrêmes de GR_{1.5-3} et GR₃₋₅, respectivement. On remarquera en particulier les taux de croissance GR_{1.5-3} qui excèdent 10 nm h⁻¹ les 12 et 29 février, et qui sont largement supérieurs à la moyenne de 3.49±1.68 nm h⁻¹ calculée à partir des travaux de Yli-Juuti et al. (2011) portant sur 19 sites de mesure. On notera finalement que le taux de croissance des embryons, contrairement à leur taux de formation, augmente avec la taille, suggérant l'implication de nouvelles vapeurs au fur et à mesure de la croissance (Kuang et al., 2012b ; Kulmala et al., 2013).

Peu de sites d'altitude disposent d'une instrumentation permettant la caractérisation de la hauteur de la CLA. On peut cependant penser que l'étude d'événements de FNP à une altitude plus élevée que celle du PDD est susceptible de nous fournir des informations supplémentaires quant à l'occurrence éventuelle de FNP en TL. De telles études font l'objet des deux dernières parties de ce chapitre.

II. Premières observations de FNP depuis la plus haute station du monde : Chacaltaya, Bolivie

Les résultats concernant l'étude de la FNP à Chacaltaya ont été consignés dans l'article « Multiple daytime nucleation events at the high altitude station of Chacaltaya (5240 m a.s.l.), Bolivia » soumis à la revue *Atmospheric Environment* en Juin 2014 et publié en Janvier 2015 (Rose et al., 2015). L'article est proposé dans sa version finale en annexe de ce manuscrit.

II.1. Le site de mesure

Située à 5240 m d'altitude au sommet du mont Chacaltaya dans les Andes Boliviennes, au sud-est du bassin Amazonien, la station de mesure de Chacaltaya (CHC) est la plus haute dédiée à l'étude in situ des particules d'aérosol. Même si la région fait actuellement face à une déforestation massive, elle reste malgré tout un puits important de CO₂ (Davidson and Artaxo, 2004), ce qui confère à la station une position privilégiée d'observatoire dans le cadre de la problématique globale du changement climatique. Faisant face à des pics montagneux au nord et à l'est, le site est ouvert dans les autres directions. La ville la plus proche, La Paz (2 000 000 d'habitants) se trouve approximativement à 30 km au sud de la station. La région jouit d'un climat présentant des caractéristiques tropicales, avec une saison humide, de Novembre à Avril, et une saison sèche, de Mai à Octobre. Les concentrations de fond en particules, globalement faibles (Rissler et al., 2004), sont significativement augmentées lors des feux de biomasse durant la saison sèche, et ce en particulier au mois de septembre. La station, gérée par le Laboratoire de Physique Atmosphérique (composante de l'Institut de Recherche de Physique rattaché à l'Université Mayor de San Andrés de la Paz), en collaboration avec divers laboratoires Américains et Européens (dont le LaMP) fait partie du réseau de mesure GAW.

La station dispose, en plus d'un NAIS géré par le LaMP et d'un SMPS géré par TROPOS (Leipzig, Allemagne), dont les fonctionnements sont décrits dans le Chapitre 3 de ce manuscrit, d'un set d'instruments permettant le suivi en continu de différents paramètres atmosphériques et propriétés de la phase particulaire et de la phase gaz :

- Paramètres météorologiques de routine : température, pression, vitesse et direction du vent, rayonnement, humidité relative, contenu en eau du nuage ;
- Propriétés optiques des particules (néphélomètre, Multi Angle Absorption Photometer (MAAP), aethalomètre) ;
- Composition chimique des particules par prélèvement sur filtre ;
- Composition de la phase gaz (CO, CO₂, O₃).

II.2. Observation d'évènements de FNP : fréquence de détection et classification

L'étude réalisée ici porte sur des mesures obtenues à CHC entre le 1^{er} Janvier et le 31 Décembre 2012. Parmi les 362 jours de données disponibles, 108 jours (29,8%) ne présentent pas d'évènement de FNP et seulement 20 jours (5,5%) sont considérés comme indéfinis, conduisant à une fréquence de FNP remarquablement élevée de 63,9%. La fréquence de FNP observée à CHC compte parmi les plus hautes rapportées jusqu'ici dans la littérature (Manninen et al., 2010). C'est, entre autres, une fréquence 2,7 fois élevée qu'au PDD (Rose et al., 2013) et 3,6 fois supérieure à celle observée au Jungfraujoch (Boulon et al., 2010). Seuls quelques sites, à l'image de la savane Sud-Africaine, présentent des fréquences supérieures (69% pour les évènements de type I, Vakkari et al., 2011).

En plus d'une fréquence élevée, les évènements de FNP à CHC ont également la particularité de présenter une fréquence élevée d'évènements multiples, se déroulant successivement au cours d'une même journée. C'est le cas pour 109 jours parmi les 234 identifiés comme jours d'évènement, avec jusqu'à 6 évènements de FNP détectés dans une même journée. La Figure 4-5 présente les spectres dimensionnels des particules mesurés par le NAIS lors de deux jours caractérisés par l'occurrence d'évènements de FNP multiples. Les exemples choisis illustrent les deux configurations qui sont typiquement observées lorsque plusieurs évènements de FNP sont successivement détectés : dans le premier cas les évènements sont déclenchés directement les uns à la suite des autres, ce qui ne facilite pas l'analyse individuelle de chacun des évènements (Figure 4-5-a), alors que dans le second cas les évènements sont bien distincts, permettant une étude plus approfondie de chacun d'entre eux (Figure 4-5-b).

Des observations similaires d'évènements multiples ont été rapportées dans la littérature (Sun et al., 2008 ; Svenningsson et al., 2008), les plus récentes concernant deux sites d'altitude en Afrique du Sud, Botsalano (1400 m) et Marikana (1170 m). Pour ces deux stations, respectivement 9 et 13% des jours d'évènement présentent des évènements multiples (Hirsikko et al., 2013). Ces observations restent toutefois rares, et ce en particulier à cause de l'augmentation du puits de condensation consécutive à la croissance des particules formées lors du premier évènement qui rend moins probable le déclenchement d'un second évènement. A CHC, le phénomène est probablement rendu possible par une augmentation

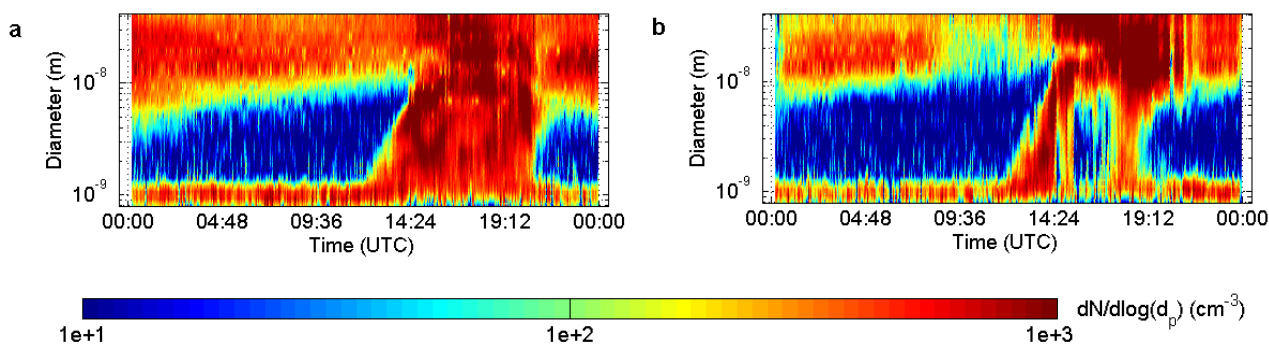


Figure 4-5 Exemples d'évènements de FNP multiples a) consécutifs le 6 Mai 2012 et b) séparés le 22 Mars 2012 à Chacaltaya.

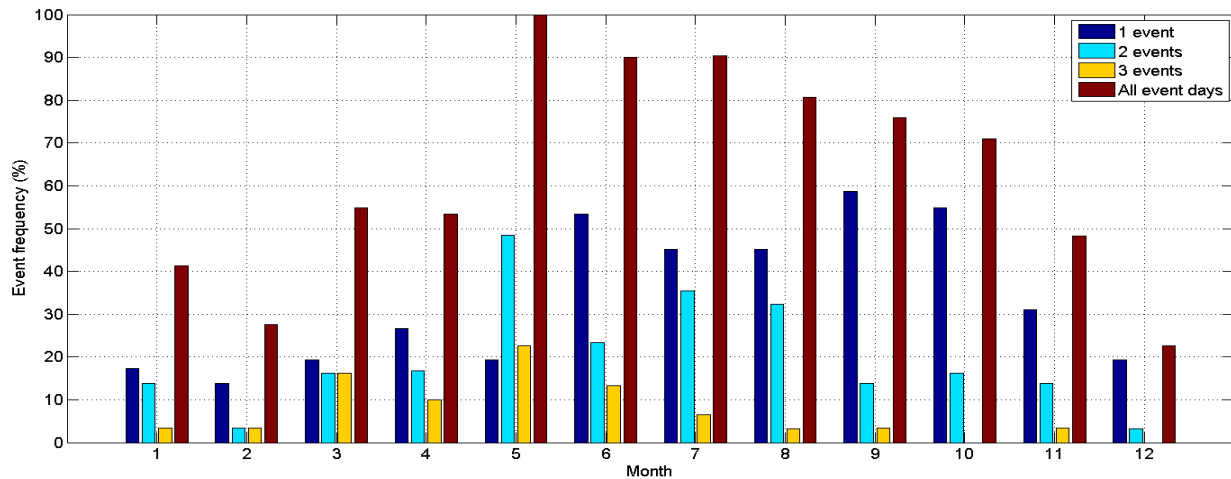


Figure 4-6 Fréquences mensuelles d'observation d'évènements de FNP en fonction du nombre d'évènements observés par jour.

de la quantité d'espèces condensables au cours de la journée plus rapide que celle du puits de condensation.

La Figure 4-6 représente les fréquences mensuelles d'observations de FNP en fonction du nombre d'évènements détectés au cours de la journée. On observe clairement que la FNP est favorisée durant la saison sèche, de Mai à Octobre, avec une fréquence moyenne de 84,6% et un maximum de 100% en Mai, dont presque 80% d'évènements multiples. Alors que les évènements simples sont détectés avec des fréquences similaires tout au long de la saison sèche, les évènements multiples, et en particulier les évènements triples, sont préférentiellement obtenus en début de saison. Une analyse des paramètres atmosphériques susceptibles d'expliquer les variations observées est proposée dans le Chapitre 5 de ce manuscrit.

Le résultat de la classification des évènements en fonction de leur type (Ia, Ib, II, bump) est illustré pour chaque mois sur la Figure 4-7 (seuls les évènements simples et les évènements placés en première position dans le cas d'évènements multiples sont représentés

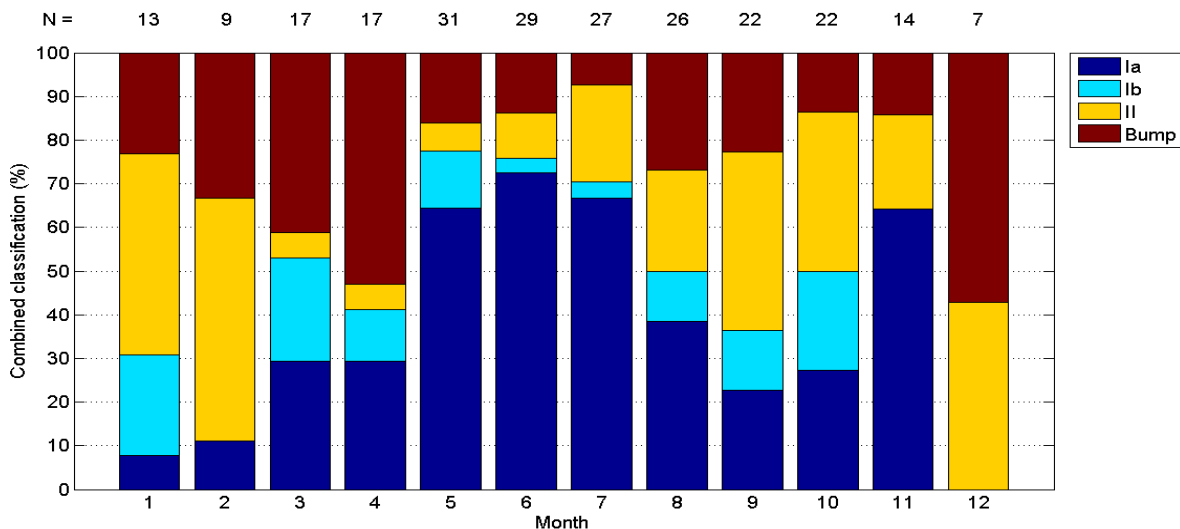


Figure 4-7 Variations mensuelles du type d'évènement identifié pour les évènements simples et les évènements placés en première position dans le cas d'évènements multiples. Le nombre total de jours d'évènements détectés chaque mois est donné en haut de la figure.

sur cette figure). Il apparaît que la fréquence d'observation des événements de type I (caractéristiques d'une croissance non ambiguë des particules) suit la même variation que la fréquence de FNP (Figure 4-6), avec un maximum durant la saison sèche, et en particulier entre Mai et Juillet où plus de 70% des événements sont de type I. Cette observation suggère que les conditions atmosphériques rencontrées durant la saison sèche favorisent non seulement la nucléation des particules mais également leur croissance. La prédominance du type bump durant la saison humide indique au contraire que durant cette saison, les conditions favorables à la nucléation et à la croissance des embryons sont souvent interrompues avant que ces derniers ne puissent entamer leur processus de croissance et atteindre des tailles supérieures.

Lorsque l'on étend cette classification à l'ensemble des événements, quelle que soit leur position, il apparaît que 55% des événements simples et placés en première position (234 événements au total) sont de type I, et cette fraction n'est plus que de 36% et 14% pour les événements placés en seconde (106 événements au total) et troisième position (35 événements au total), respectivement. Ce constat laisse entendre que la croissance des embryons formés au cours des événements successifs devient de moins en moins probable à mesure que les particules issues des événements précédents grossissent, participant dans le même temps à l'augmentation des puits de condensation et de coagulation.

II.3. Taux de formation des embryons

Dans l'intention de fournir une caractérisation de l'intensité des événements de FNP détectés à Chacaltaya, le taux de formation des particules de 2 nm a été calculé pour tous les événements de type I suivant les équations 3-6 et 3-7 introduites dans le Chapitre 3 de ce manuscrit. La Figure 4-8 représente les variations mensuelles du taux de formation médian des particules de 2 nm, total (J_2) ou chargés ($J_2^{+/-}$), obtenus pour les événements simples ou placés en première position dans le cas d'événements multiples. Les valeurs de J_2 présentent une variabilité importante, s'échelonnant sur 2 ordres de grandeur entre 0,25 et

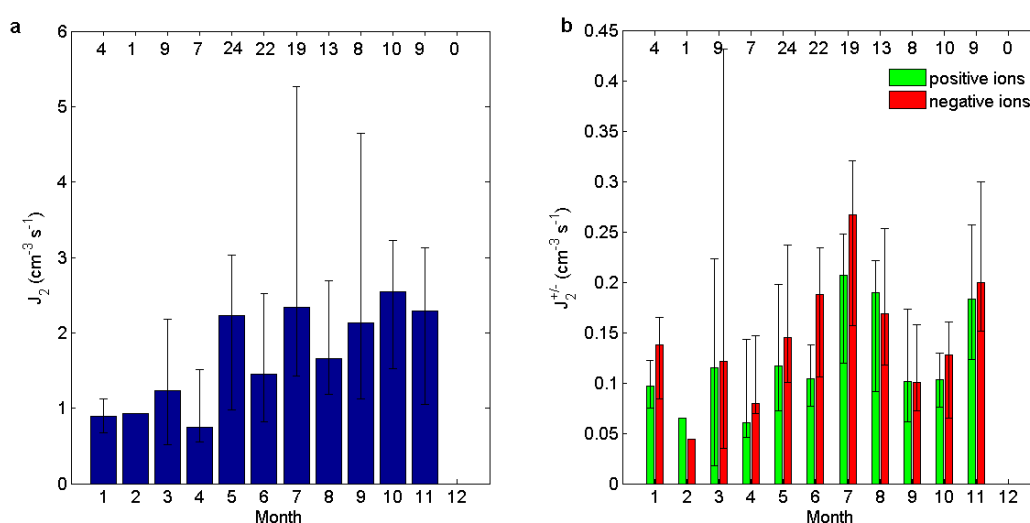


Figure 4-8 Taux de formation médians a) des particules totales et b) chargées de 2 nm observés pour les événements simples et les événements placés en première position lors d'événements multiples. Les extrémités inférieure et supérieure des barres d'erreurs correspondent au premier et troisième quartile, respectivement. Le nombre d'événements inclus dans les statistiques est indiqué pour chaque mois en haut de la figure.

13,63 cm⁻³ s⁻¹, pour une médiane annuelle de 1.65 cm⁻³ s⁻¹. J_2 ne décrit pas de variation saisonnière marquée, mais il apparaît cependant que le taux de formation médian obtenu durant la saison sèche (1,90 cm⁻³ s⁻¹) est légèrement supérieur à celui obtenu durant la saison humide (1,02 cm⁻³ s⁻¹). Au contraire, $J_2^{+/-}$ suit une variation saisonnière plus marquée, avec des valeurs médianes plus élevées entre Mai et Août. Les observations précédentes suggèrent ainsi qu'en plus d'être plus fréquente, la FNP est également plus intense durant la saison sèche. Une analyse plus approfondie de la polarité des embryons révèle que le taux de formation médian des embryons négatifs (0,16 cm⁻³ s⁻¹) est légèrement supérieur à celui des embryons positifs (0,12 cm⁻³ s⁻¹). Des observations similaires sont reportées dans la littérature (Manninen et al., 2010; Boulon et al., 2010), et pourraient éventuellement être expliquées par un rôle préférentiel joué par les embryons négatifs durant le processus de FNP (Wilhelm et al., 2004 ; Laakso et al., 2007 ; Enghoff and Svensmark, 2008). Les taux de formations obtenus à Chacaltaya sont comparables à ceux calculés au puy de Dôme ($J_2^+ = 0.07 \pm 0.09$ cm⁻³, $J_2^- = 0.07 \pm 0.08$ cm⁻³, $J_2 = 1.38 \pm 0.19$ cm⁻³cm⁻³, Boulon et al., 2011) ou au Jungfraujoch (valeurs médianes, $J_2^+ = 0.19$ cm⁻³, $J_2^- = 0.28$ cm⁻³, $J_2 = 2.03$ cm⁻³, Boulon et al., 2010).

Il est possible, à partir des taux de formation discutés précédemment, d'évaluer contribution des embryons chargés dans le processus de FNP en calculant le taux de nucléation induite par les ions (IIN) selon :

$$IIN = \frac{J_2^+ + J_2^-}{J_2} \quad 4-1$$

L'IIN annuel médian à CHC est de 14,8%, avec des valeurs globalement plus faibles durant la saison sèche (13,9%) que pendant la saison humide (18,7%). Ces valeurs sont plus élevées que les valeurs typiquement obtenues à basse altitude (< 10%, Manninen et al., 2010), ce qui, à nouveau, supporte l'idée que l'altitude favorise le rôle joué par les embryons chargés dans la FNP. Afin de déterminer s'il existait une relation de « proportionnalité » entre l'IIN et l'altitude, nous avons tracé les IIN médians ou moyens obtenus à différentes stations d'altitude en fonction de leur altitude (Figure 4-9). Il apparaît que pour les trois sites Européens (Hohenpeissenberg, PDD, Jungfraujoch), il existe un lien quasi-linéaire entre l'IIN et l'altitude ($R^2 = 0.92$). Toutefois, si l'on considère la valeur obtenue à CHC, la corrélation entre l'IIN et l'altitude est moins flagrante ($R^2 = 0.33$), suggérant que la dépendance de l'IIN à l'altitude pourraient dépendre des caractéristiques générales d'émission propres à chaque site (continent/hémisphère).

Une analyse des taux de formation de particules de 2 nm a également été conduite sur les événements placés en seconde position lors d'événements multiples. Les taux de formation annuels médians, chargés et totaux, sont similaires à ceux obtenus pour les événements simples ou placés en première position (Tableau 4-3). Seul le taux de formation total obtenu durant la saison humide présente, pour une raison non identifiée, des valeurs doublées par rapport à celles obtenues pour les événements simples ou placés en première position. Au-delà de deux événements successifs, le nombre de cas observés n'est pas suffisant pour mener une étude statistique rigoureuse.

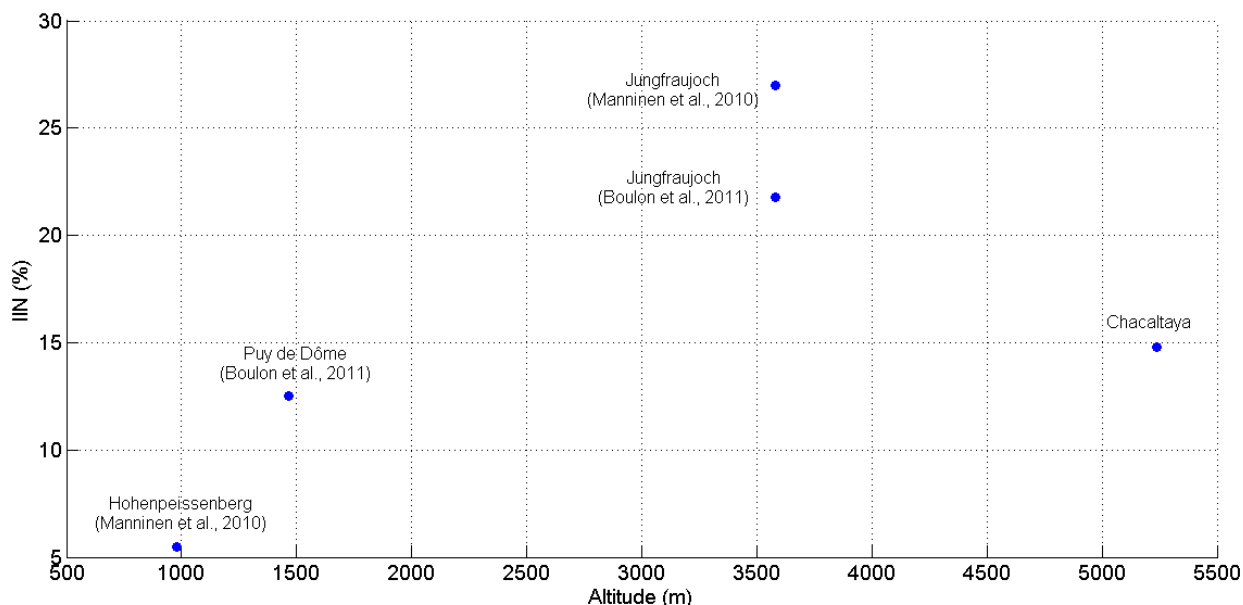


Figure 4-9 IIN médians ou moyens calculés pour des stations d'altitude représentés en fonction de l'altitude.

II.4. Taux de croissance des embryons

Le taux de croissance des embryons est un paramètre important car il détermine leur survie dans l'atmosphère. La Figure 4-10 présente les variations mensuelles du GR médian des embryons dans les trois gammes de taille classiquement utilisées 1.5 - 3 nm, 3 - 7 nm et 7 - 20 nm. Seuls les événements simples et les événements placés en première position lors d'événements multiples sont inclus dans les statistiques proposées sur la figure. On observe que les GR sont en moyenne plus élevés durant la saison humide, et ce en particulier pour les particules de diamètre compris entre 7 et 20 nm, pour lesquels les GR sont multipliés par 1.7 par rapport à la saison sèche. Des explications à ces observations sont formulées dans le Chapitre 5 de ce manuscrit. On remarque également que les GR les plus élevés ne coïncident pas avec les fréquences de FNP maximales (Figure 4-8). Un constat similaire a été rapporté par Yli-Juuti et al. (2011) concernant les mesures réalisées à Hyytiälä, suggérant que les processus et/ou les vapeurs qui sont déterminants dans les premières étapes de la nucléation sont différents de ceux qui dictent la croissance et la survie des embryons.

Il apparaît aussi que les GR sont en moyenne plus élevés lorsque la taille des particules augmente (Tableau 4-3). Les valeurs médianes annuelles obtenues à CHC sont de 3.64 nm h⁻¹ [1^{er} quartile : 2.46 ; 3^{ème} quartile : 6.58], 6.86 nm h⁻¹ [3.90 ; 10.35] et 7.62 nm h⁻¹ [4.94 ; 14.92], pour les gammes de taille 1.5 - 3 nm, 3 - 7 nm et 7 - 20 nm, respectivement. A titre de comparaison, les valeurs moyennes de GR calculées à partir des 19 valeurs rapportées par Yli-Juuti et al. (2011) pour des environnements variés sont de 3.49±1.68, 4.71±1.51 et 6.66±3.41 nm h⁻¹ dans les mêmes gammes de taille, signifiant que les GR obtenus à CHC sont comparables à ceux rapportés dans la littérature. En particulier, ces valeurs de GR sont similaires à celles obtenus sur différents sites d'altitude (Venzac et al., 2008 ; Boulon et al., 2010 ; Boulon et al., 2011).

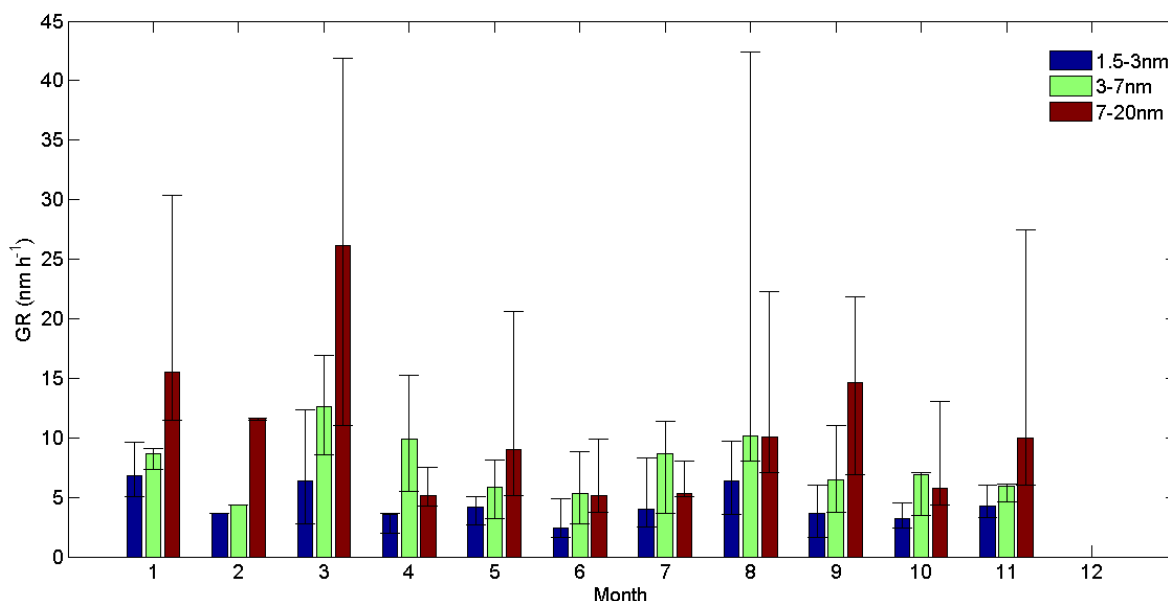


Figure 4-10 Variations mensuelles du taux de croissance médian des particules pour les trois intervalles de diamètres 1.5-3 nm, 3-7 nm et 7-20 nm pour les événements simples et les événements placés en première position lors d'événements multiples. Les extrémités inférieure et supérieure des barres d'erreurs correspondent au premier et troisième quartile, respectivement.

Lorsque l'on compare les GR obtenus pour les événements placés en première et seconde position lors d'événements multiples, il apparaît que les GR caractérisant les événements de seconde position sont en moyenne plus élevés (Tableau 4-3). Il semblerait ainsi que l'on détecte moins souvent une croissance marquée des embryons pour les événements placés en seconde position (36% contre 55% pour les événements placés en première position) mais que lorsque celle-ci est observée elle est plus rapide que pour les événements placés en première position. Cette observation suggère ainsi que lorsque l'on observe une croissance des particules pour un événement placé en seconde position, la quantité de vapeur impliquée dans le processus de croissance est augmentée entre le premier et le second événement.

Afin de tester cette dernière hypothèse, nous avons calculé l'évolution du flux d'espèces condensables, exprimé en $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$, à partir des valeurs de GR selon une formule proposée par Dal Maso et al. (2002). Les résultats de calcul sont reportés dans le Tableau 4-4. Il apparaît clairement que le flux d'espèces condensables augmente durant la croissance des particules et qu'il est plus élevé pour les événements placés en seconde position. Cette observation semble ainsi confirmer que le flux d'espèces condensables, en augmentant entre deux événements successifs, permet de surmonter l'augmentation du CS consécutive au premier événement mais également d'assurer une croissance rapide pour les embryons issus du deuxième événement.

A CHC, les flux d'espèces condensables calculés s'échelonnent sur un ordre de grandeur, entre 1.48×10^3 et $1.43 \times 10^4 \text{ cm}^{-3} \text{s}^{-1}$. Ces valeurs sont comparables à celles obtenues par Boulon et al. (2010) au Jungfraujoch ($5.12 \pm 3.8 \times 10^3 \text{ cm}^{-3} \text{s}^{-1}$) mais sont significativement inférieures aux valeurs caractéristiques de la forêt boréale ou des milieux côtiers ($1.1 - 52 \times 10^5 \text{ cm}^{-3} \text{s}^{-1}$, Dal Maso et al., 2002). A CHC, la proximité du bassin Amazonien aurait pu

laisser attendre des flux d'espèces condensables plus élevés. En effet, la forêt Amazonienne est reconnue comme étant une source immense de composés organiques biogéniques, à l'image de l'isoprène et des terpènes (Jacob and Wofsy, 1988 ; Zimmerman et al., 1988). Toutefois, durant la saison sèche, qui présente les fréquences de FNP les plus élevées, les masses d'air issues du bassin Amazonien sont peu fréquentes à CHC. On explique ainsi le fait que les flux moyens calculés pour l'ensemble des événements restent globalement faibles par rapport aux valeurs rapportées dans la littérature.

Tableau 4-3 Valeurs statistiques des caractéristiques des événements simples et/ ou placés en première et seconde position

		Médiane	25 th perc.	75 th perc.	Min	Max
Evènement 1	GR _{1.5-3} (nm h ⁻¹)	3.64	2.46	6.58	1.06	2.74
	GR ₃₋₇ (nm h ⁻¹)	6.86	3.90	10.35	1.05	69.20
	GR ₇₋₂₀ (nm h ⁻¹)	7.62	4.94	14.92	1.93	56.04
	J_2^+ (cm ⁻³ s ⁻¹)	0.12	0.08	0.20	0.02	1.31
	J_2^- (cm ⁻³ s ⁻¹)	0.16	0.09	0.25	0.02	1.77
	J_2 (cm ⁻³ s ⁻¹)	1.65	0.93	2.94	0.25	13.63
	IIN (%)	14.8	10.7	21.4	5.45	75.7
Evènement 2	GR _{1.5-3} (nm h ⁻¹)	5.01	3.05	11.52	0.85	23.87
	GR ₃₋₇ (nm h ⁻¹)	8.65	4.17	11.76	1.07	21.57
	GR ₇₋₂₀ (nm h ⁻¹)	9.24	5.22	13.81	2.69	62.67
	J_2^+ (cm ⁻³ s ⁻¹)	0.13	0.07	0.21	0.02	1.30
	J_2^- (cm ⁻³ s ⁻¹)	0.14	0.07	0.25	0.02	1.18
	J_2 (cm ⁻³ s ⁻¹)	2.04	1.01	4.01	0.30	11.10
	IIN (%)	11.8	8.50	19.1	6.24	95.2

Tableau 4-4 Statistiques sur les valeurs du flux de vapeurs condensables calculées à partir des différentes valeurs de GR pour les événements simples et/ou placés en première position et pour les événements placés en seconde position.

Flux d'espèces condensables ($\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$)				
	GR utilisé dans le calcul	Médiane	1 ^{er} quartile	3 ^{ème} quartile
Evènement 1	GR _{1,5-3}	1.48×10^3	0.57×10^3	3.30×10^3
	GR ₃₋₇	0.45×10^4	0.25×10^4	1.05×10^4
	GR ₇₋₂₀	1.31×10^4	0.59×10^4	3.22×10^4
Evènement 2	GR _{1,5-3}	1.57×10^3	0.92×10^3	5.50×10^3
	GR ₃₋₇	0.59×10^4	0.27×10^4	1.51×10^4
	GR ₇₋₂₀	1.43×10^4	0.66×10^4	2.46×10^4

Cette étude, ainsi que l'étude précédente portant sur les données du PDD ont permis d'apporter à une base de données plutôt pauvre de nouvelles observations de FNP à haute altitude depuis des stations continentales. Toutefois, les stations d'altitude fournissent des mesures en un point fixe qu'il est souvent difficile de situer par rapport à la hauteur de CLA. De plus, les stations d'altitude sont souvent influencées par la CLA de jour, soit à cause de vents de pentes ascendants importants, soit parce que leur altitude par rapport au plateau qui est à leur pied n'est pas assez importante pour qu'elles restent en troposphère libre. Il est par conséquent délicat, à partir de ce type de mesures, d'évaluer l'extension verticale du processus de nucléation et la fréquence d'occurrence des événements de FNP en TL. Ces dernières problématiques sont abordées dans le paragraphe suivant qui s'intéresse à un autre type d'environnement peu documenté du point de vue de la FNP. En effet, la dernière partie de ce chapitre propose, à partir de données aéroportées, une analyse de la distribution verticale du processus de FNP au-dessus de la mer Méditerranée. Des indications concernant l'extension horizontale du processus seront également apportées grâce au traitement conjoint de données issues de deux stations de mesure localisées dans le bassin Méditerranéen.

III. Etude de la FNP en atmosphère marine dans le bassin Méditerranéen

III.1. Contexte d'étude

L'étude proposée dans la dernière partie de ce chapitre porte sur des données obtenues dans le cadre des projets CHARMEX et HYMEX. Ces deux projets sont inscrits dans le programme interdisciplinaire MISTRALS (Mediterranean Integrated STudies at Regional and Local Scales) dédié à la compréhension du fonctionnement du bassin Méditerranéen. Cette région apparaît comme étant particulièrement sensible au réchauffement du climat et l'on y attend une radicalisation des conditions météorologiques, en particulier en été avec plus de chaleur et de sécheresse. Des conséquences sur la qualité de

l'air sont alors redoutées, soleil et sécheresse étant des facteurs aggravants pour la pollution gazeuse et particulaire.

Dans ce cadre, le projet CHARMEX (CHemistry - AeRosol Mediterranean EXperiment) se propose de suivre l'état de l'atmosphère en Méditerranée occidentale grâce à un réseau d'une quinzaine de stations de mesure au sol adéquatement positionnées. Des mesures aéroportées complètent la base de données lors de campagnes intensives, à l'image de celle conduite à l'été 2013. Le projet HYMEX (HYdrological cycle in Mediterranean EXperiment), quant à lui, vise plutôt à améliorer la compréhension du cycle de l'eau en Méditerranée et la prévision des risques hydrométéorologiques (pluies intenses, crues rapides, vent violent, sécheresse...) qui provoquent de manière récurrente des dégâts sur le pourtour Méditerranéen. L'objectif de ce projet est d'obtenir un grand nombre d'observations des interactions entre l'atmosphère, la mer et les surfaces continentales afin de mieux simuler l'évolution des événements hydrométéorologiques extrêmes à différentes échelles de temps et de mieux les prévoir. Durant la première campagne intensive conduite à l'automne 2012, une vaste panoplie de moyens d'observation a été déployée en Méditerranée nord-occidentale (mesures aéroportées, radiosondages, ballons dérivants, mesures océaniques à partir de bateaux, gliders et bouées dérivantes). En parallèle, les mesures depuis le sol ont été renforcées sur huit sites en France, en Italie et en Espagne grâce à la mise en place d'instruments de mesures atmosphériques et hydrologiques (radars, lidars, profileurs de vent, radiomètres, détecteurs de foudre...).

Notre objectif, à partir des données obtenues lors des campagnes intensives de l'automne 2012 pour HYMEX et de l'été 2013 pour CHARMEX, est d'obtenir des informations sur le déroulement du processus de FNP en atmosphère marine, en termes de fréquence et d'intensité, avec des informations complémentaires sur les extensions horizontale et surtout verticale de ce processus. En effet, si la FNP a été fréquemment observée et documentée dans la CLA marine en zone côtière, les travaux proposant une caractérisation verticale du processus sont plus rares. Dans la littérature, l'étude de la FNP à basse altitude repose principalement sur des données obtenues à des stations côtières ou lors de campagnes intensives conduites à bord de bateaux. Les campagnes en bateau permettent, sur des durées de l'ordre de 3 à 6 semaines, d'explorer des régions étendues (Karl et al., 2012). Les instruments déployés aux stations côtières, sur des périodes souvent plus longues, permettent quant à eux de fournir des informations statistiquement plus fiables, et d'améliorer la compréhension du processus (O'Dowd et al. 1998, ; O'Dowd and Leeuw, 2007). Les analyses de l'extension verticale de la FNP sont, comme mentionné plus haut, très rares dans la littérature. Ces travaux sont basés sur des mesures aéroportées (O'Dowd and Leeuw, 2007 ; Crumeyrolle et al., 2010), ou bien sur des mesures à différentes altitudes, à l'image de celles menées sur la station Izana, située en zone côtière à Ténérife (Raes et al., 1997).

Les instruments utilisés pour mener l'étude proposée ici dans le cadre de HYMEX et CHARMEX sont présentés dans le Tableau 4-5. Les mesures aéroportées, ont été réalisées à bord de l'ATR - 42, avion de recherche Français géré par SAFIRE (Service des Avions Français Instrumentés pour la Recherche en Environnement). Le SMPS et les CPC, tout

comme le reste des instruments dédiés à l'étude des particules d'aérosol, étaient connectés à une veine de prélèvement communautaire (CAI) caractérisée par une efficacité d'échantillonnage de 50% pour les particules de diamètre supérieur à 5 μm (Crumeyrolle et al., 2010). Dans le cadre de CHARMEX, le suivi de la FNP a également été conduit grâce à des mesures AIS (menées par le LaMP) et/ou SMPS obtenues aux stations d'Ersa (mesures CNRM, Toulouse), au nord de la Corse, et Cap Es Pinar, au nord-est de Majorque (mesures LCE, Marseille).

Tableau 4-5 Récapitulatif des instruments utilisés pour l'étude de la FNP lors des campagnes intensives conduites dans le cadre des projets CHARMEX et HYMEX.

CHARMEX				HYMEX		
	Instr.	Classe de taille/diam. de coupure	Résolution temporelle	Instr.	Classe de taille/diam. de coupure	Résolution temporelle
AVION	SMPS	20 – 485 nm	130 s	SMPS	20 – 485 nm	130 s
	CPC 1 (CNRM)	3 nm	1 s	CPC 1	5 nm	1 s
	CPC 2	10 nm	1 s	CPC 2	10 nm	1 s
SOL	Corse	AIS	0.8 – 42 nm			
		SMPS (CNRM)	11 – 495 nm			
	Maj.	SMPS (LCE)	15 – 660 nm			

La suite de ce paragraphe propose dans un premier temps une analyse de la FNP observée en automne dans le cadre d'HYMEX, avec des informations sur la fréquence d'observation du processus, sur le nombre d'embryons formés ainsi que sur leur croissance, et ce en fonction de l'altitude et de l'histoire des masses d'air échantillonnées. Dans un second temps, une étude plutôt tournée vers l'analyse de l'extension horizontale du processus sera proposée sur la base des mesures obtenues dans le cadre de CHARMEX.

III.2. Analyse de la distribution verticale de la FNP au-dessus de la mer dans HYMEX

Les résultats concernant l'étude de la FNP menée dans le cadre du projet HYMEX ont fait l'objet d'un article « Airborne measurements of new particle formation in the free troposphere above the Mediterranean Sea during the HYMEX campaign » soumis à la revue Atmospheric Chemistry and Physics (ACP) en Janvier 2015. L'article est proposé dans sa version initiale en annexe de ce manuscrit.

III.2.a. Points de méthode pour le filtrage des données

Dans le cadre de la campagne HYMEX conduite à l'automne 2012, 29 vols ont été effectués entre le 11 Septembre et le 5 Novembre. Les trajectoires de l'ensemble de ces vols sont représentées sur la Figure 4-11. Dans l'objectif de ne considérer que les mesures obtenues au-dessus de la mer, nous avons appliqué un premier filtre aux données, en faisant

l'hypothèse qu'une mesure pourrait être considérée comme «marine» dès lors qu'elle aurait été réalisée à une distance seuil de 1 km de la côte. Pour ce faire, la position des points situés à 1000 ± 50 m de la position de l'avion a été calculée toutes les 10 secondes le long de la trajectoire de vol puis représentée sur une carte. La distance en kilomètres entre deux points A et B, connaissant leur latitude et leur longitude, a été calculée selon l'équation 4-2:

$$dist = \arccos \left[\sin(lat(A)) \times \sin(lat(B)) + \cos(lat(A)) \times \cos(lat(B)) \times \cos(long(A) - long(B)) \right] \times 6371 \quad 4-2$$

La Figure 4-12 donne un exemple de deux cartes obtenues suivant cette méthode et utilisées pour la sélection des données. Sur la carte de droite, l'ensemble des points situés à une distance de 1000 ± 50 m de l'avion sont au-dessus de la mer : la mesure est donc considérée comme « marine » et conservée. Au contraire, sur la carte de gauche, il apparaît clairement que certains points situés à 1000 ± 50 m de l'avion sont au-dessus de la terre, et qu'ainsi le critère de mesure « marine » n'est pas rempli, conduisant au rejet du point de mesure. Nous avons finalement fait l'hypothèse que la classification obtenue à un temps t était valide pour les 5 secondes précédant t et les 4 secondes suivant t .

L'ensemble des données conservées à l'issue du filtrage décrit précédemment ont ensuite été moyennées et interpolées sur la base temps du SMPS qui présente la résolution temporelle la plus faible. De ce fait, la taille du jeu de données disponible pour les différentes analyses sera par la suite exprimée en termes d'équivalent en nombre de spectres SMPS. Enfin, seules les données obtenues en ciel clair, c'est-à-dire pour lesquelles on ne détecte aucun nuage sur la durée complète d'un scan SMPS, et pour des variations d'altitude inférieures à 100m (toujours sur la durée d'un scan SMPS) ont finalement été conservées. Après application de ces différents filtres, 21 des 29 vols initiaux et 513 points de mesure

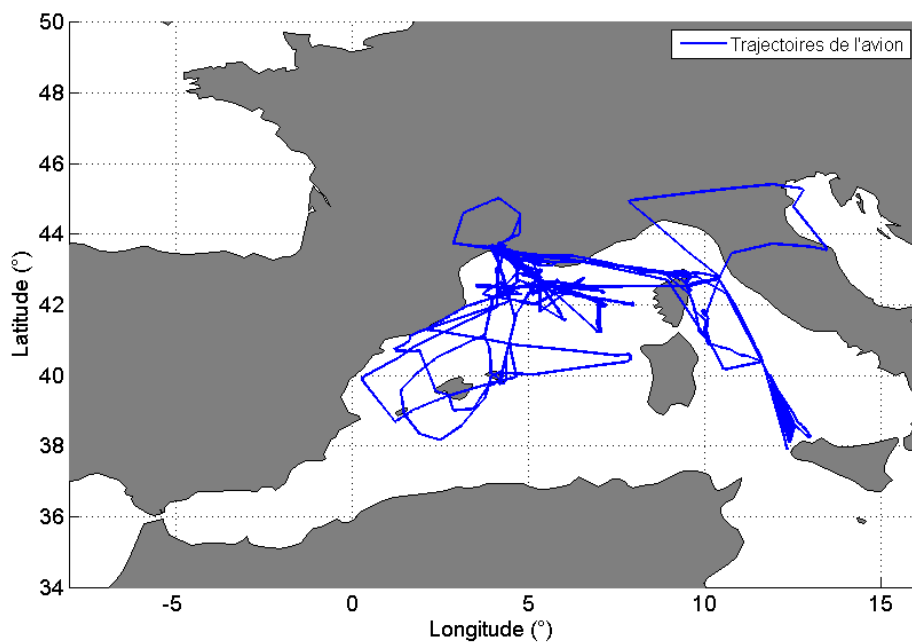


Figure 4-11 Représentation de l'ensemble des trajectoires des vols réalisés entre le 11 Septembre et le 5 Novembre 2012 durant la campagne HYMEX.

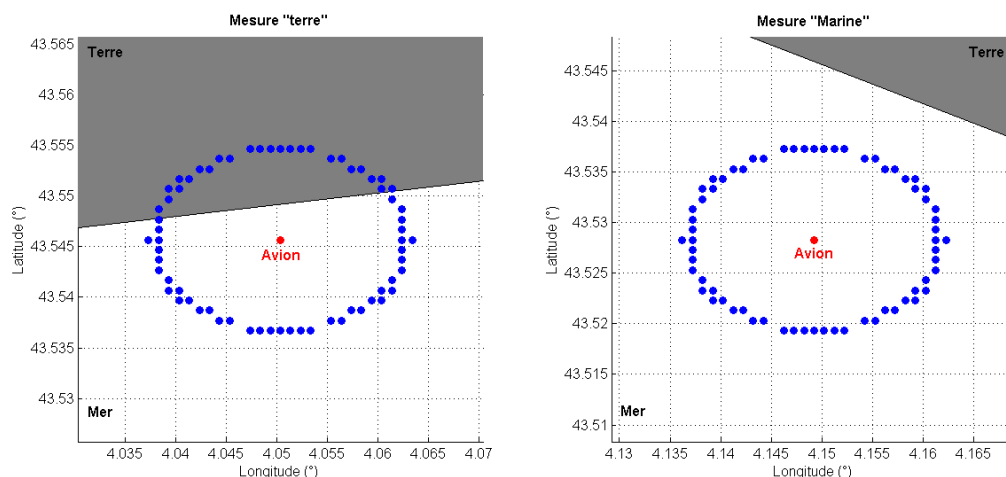


Figure 4-12 Méthode de filtrage pour la détection visuelle des points de mesure obtenus au-dessus de la terre. Les points bleus sont situés une distance de 1000 ± 50 m de la position de l'avion.

(équivalent en nombre de spectres SMPS) ont finalement été considérés.

III.2.b. Déclenchement de la nucléation favorisé au-dessus de 2000 m

Afin de localiser spatialement le lieu où se déroulent les premières étapes du processus de FNP, nous avons calculé la concentration en particules de diamètre compris entre 5 et 10 nm (N_{5-10}) en soustrayant les concentrations mesurées par le CPC 1 (diamètre de coupure 10 nm) à celles mesurées par le CPC 2 (diamètre de coupure 5 nm). La concentration en particules de diamètre compris entre 10 et 20 nm (N_{10-20}) a également été calculée, en soustrayant cette fois-ci la concentration totale mesurée par le SMPS à la concentration mesurée par le CPC 1. Après analyse de la variabilité des différentes mesures, il est apparu que les valeurs de N_{5-10} et N_{10-20} pouvaient être considérées comme significatives, et donc indicatrices de l'occurrence d'un événement de FNP, au-delà des valeurs seuil fixées à 175 et 156 cm^{-3} , respectivement, représentatives de l'incertitude sur la mesure de la différence de

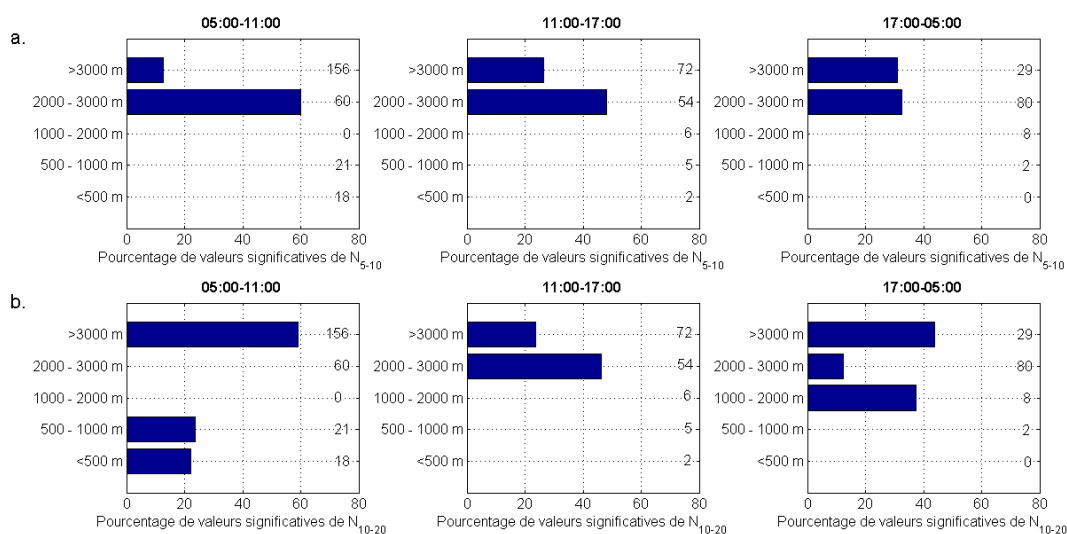


Figure 4-13 Statistiques concernant la détection de concentration a) N_{5-10} et b) N_{10-20} significatives pour différents créniaux d'altitude et différentes plages horaires. Le nombre total de points de mesure correspondant à chaque couple heure/altitude est indiqué sur la droite de chacune des figures.

concentrations.

La Figure 4-13 présente, pour différents créneaux d'heure et d'altitude, le pourcentage de valeurs significatives obtenues pour N_{5-10} et N_{10-20} par rapport au nombre total de points disponibles (indiqué à droite de chaque figure, pour chaque couple heure/altitude).

D'après la Figure 4-13, il apparaît que les particules de diamètre compris entre 5 et 10 nm sont présentes quelle que soit l'heure de la journée mais exclusivement au-dessus de 2000 m. A ces altitudes, N_{5-10} est supérieur à la valeur seuil pour 26.6% du temps, avec un maximum de 32.4% obtenu pour le créneau horaire 11h00 – 17h00. On notera d'abord que presque la moitié des mesures (49.7%) ont été obtenues entre 05h00 et 11h00 UTC, et que pour ce créneau horaire 90.7% des données concernent des altitudes supérieures à 2000 m. De manière générale, les mesures en dessous de 2000 m sont plus rares et ne représentent que 12.1% de l'ensemble des données. Concernant la plage de taille 10 – 20 nm, N_{10-20} dépasse la valeur seuil 33.1% du temps, également pour les créneaux d'altitude supérieurs à 2000 m. En effet, seulement 7% des concentrations significatives de N_{10-20} sont obtenues en dessous de 2000 m, alors qu'au-dessus de 2000 m on observe des concentrations significatives tout au long de la journée, avec un maximum de 39.6% obtenu durant la période 05h00 – 11h00.

Dans le cadre de la rédaction de l'article associé à ces résultats, l'analyse précédente a été complétée par une étude des profils de la concentration N_{5-10} (considérée avec une résolution temporelle de 1 seconde) obtenus lors des 40 sondages verticaux effectués par l'avion au cours de la campagne. Ces profils sont représentés sur la Figure 4-14, qui indique également la hauteur de CLA associée à chaque sondage. Ces hauteurs de CLA ont été obtenues par interpolation spatiale et temporelle des hauteurs fournies par le centre Européen (ECMWF) à partir de simulations initiées à 00h UTC et fournissant des prévisions

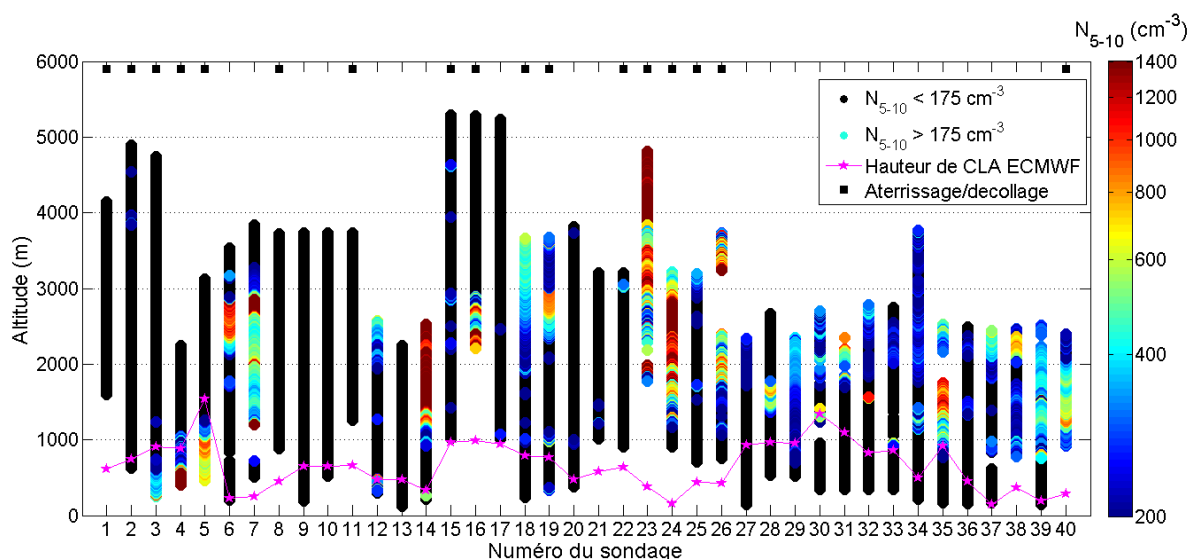


Figure 4-14 Profils de concentration N_{5-10} obtenus lors des sondages verticaux effectués par l'avion au-dessus de la mer. Les points noirs correspondent aux concentrations inférieures au seuil de 175 cm^{-3} et les concentrations supérieures au seuil sont indiquées par l'échelle de couleur. Les étoiles roses indiquent la hauteur de couche limite obtenues par ECMWF. Les profils obtenus au cours de phases d'atterrissage ou de décollage sont repérés par un carré noir.

à 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21 et 24 heures avec une résolution horizontale de 0.25° . Les hauteurs de CLA issues de ECMWF sont comparables aux hauteurs de CLA obtenues par une méthode basée sur l'analyse des gradients de différents paramètres atmosphériques (température, température potentielle, humidités relative et spécifique, Seidel et al., 2010).

Il apparaît que la majorité des sondages verticaux effectués sont associés à des hauteurs de CLA inférieures à 1000 m, en moyenne de l'ordre de 657 ± 323 m. Parmi les 40 profils représentés sur la Figure 4-14, 15 ne permettent pas une étude verticale complète incluant à la fois la CLA et la TL, et ne feront donc pas l'objet d'une analyse plus détaillée (profils n°1, 7, 8, 11, 15, 16, 17, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 38 et 40). Pour 17 des 25 sondages restants, les valeurs de N_{5-10} supérieures au seuil sont principalement obtenues pour des altitudes supérieures à la hauteur de CLA, indiquant ainsi le déroulement d'évènements de nucléation en TL (profils n°2, 6, 14, 18, 19, 20, 27, 28, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37 et 38). 3 profils, obtenus au cours des phases de décollage ou d'atterrissage (profils n°3, 4, 5) illustrent quant à eux le déroulement d'évènements qui semblent confinés dans la CLA. La nucléation est détectée à des altitudes variables, à la fois en CLA et en TL, pour 2 sondages (n°12 et 29), et ne semble par contre pas avoir lieu quelle que soit l'altitude lors des sondages n°9, 10 et 13.

L'extension verticale du processus de nucléation peut être déterminée pour les profils n°6 et 28. Dans le cas du profil n°6, le processus est observé entre 1680 et 3170 m d'altitude, avec des valeurs de N_{5-10} significativement plus élevées entre 2400 et 2900 m. Concernant le profil n°28, il semble que le processus soit restreint à une couche atmosphérique légèrement plus fine, comprise entre 1350 et 1780 m, avec des concentrations plus élevées entre 1660 et 1710 m. D'autres profils (n°19, 24 et 35) sont aussi caractérisés par une augmentation de N_{5-10} sur des couches atmosphériques bien définies au-dessus de 1000 m, ce qui confirme bien que le processus de nucléation pourrait non seulement être favorisé à haute altitude, mais avec des couches atmosphériques préférentielles.

Les observations précédentes suggèrent ainsi que le processus de nucléation est préférentiellement initié à haute altitude, et sont ainsi en opposition avec les résultats des travaux de Crumeyrolle et al. (2010). En effet, cette dernière étude rapporte qu'au-dessus de la mer du Nord, le processus de FNP n'est pas observé au-delà de 2000 m. Cependant, l'occurrence préférentielle du processus de FNP à haute altitude en atmosphère marine a déjà été rapportée par Raes et al. (1997) à partir de mesures obtenues depuis une station de basse altitude et une station de haute altitude, toutes deux localisées sur l'île de Ténérife, même si les auteurs suggèrent que le processus de FNP est principalement associé à la topographie du site montagneux et se déclenche dans des vents de pente provenant de la CLA plus polluée. Dans le cas de notre étude, un puits de condensation faible observé à haute altitude pourrait justifier que la nucléation y soit préférentiellement détectée. Le rôle du puits de condensation sera discuté plus en détail dans la troisième partie du Chapitre 5 de ce manuscrit.

Le Tableau 4-6 présente les valeurs moyennes de N_{5-10} et N_{10-20} en fonction de l'heure et de l'altitude. N_{5-10} semble globalement décrire une variation journalière avec une concentration moyenne maximale de 645 cm^{-3} obtenue entre 11h00 et 17h00 pour les deux crêneaux d'altitude situés au-dessus de 2000 m. Durant la nuit et la matinée, les valeurs de

Tableau 4-6 Valeurs moyennes des concentrations en particules comprises entre 5 et 10 nm (N_{5-10}) et entre 10 et 20 nm (N_{10-20}) en fonction de l'heure et de l'altitude.

	05h00 – 11h00		11h00 – 17h00		17h00 – 05h00	
Altitude (m)	N_{5-10} (cm ⁻³)	N_{10-20} (cm ⁻³)	N_{5-10} (cm ⁻³)	N_{10-20} (cm ⁻³)	N_{5-10} (cm ⁻³)	N_{10-20} (cm ⁻³)
<500	-	298.7 ± 80.4	-	-	-	-
500 – 1000	-	307.3 ± 65.6	-	-	-	-
1000 – 2000	-	-	-	-	-	365.0 ± 124.1
2000 – 3000	458.8 ± 490.1	-	644.2 ± 502.0	419.0 ± 243.4	390.4 ± 185.2	570.6 ± 656.4
>3000	261.3 ± 76.6	331.6 ± 127.7	645.5 ± 542.3	1143.1 ± 1001.8	261.2 ± 85.6	314.4 ± 106.1

N_{5-10} obtenues entre 2000 et 3000 m sont en moyenne supérieures aux valeurs obtenues au-dessus de 3000 m. L'hypothèse selon laquelle la nucléation serait préférentiellement initiée entre 2000 et 3000 m, comme précédemment suggéré par les Figure 4-13 et 4-14, semble ainsi renforcée. A l'exception des valeurs obtenues de nuit entre 2000 et 3000 m qui sont très dispersées (570.6 ± 656.4 cm⁻³), les particules de diamètres compris entre 10 et 20 nm présentent des concentrations qui sont comparables durant la nuit et la matinée et qui ne

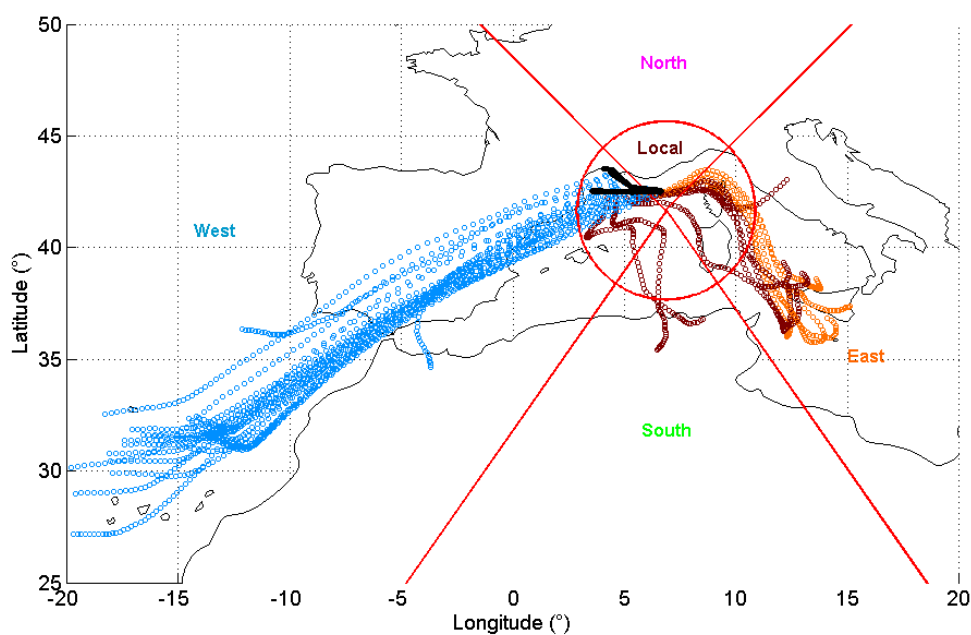


Figure 4-15 Illustration de la méthode de classification des masses d'air échantillonnées le long de la trajectoire de vol (points noirs). Les lignes rouges délimitent les différents secteurs géographiques définis pour la classification.

semblent pas dépendre de l'altitude ($\sim 320 \text{ cm}^{-3}$). Entre 11h00 et 17h00, les valeurs de N_{10-20} semblent être en moyenne légèrement augmentées mais la dispersion importante des valeurs observées au-dessus de 3000 m ne permet pas de formuler de conclusion robuste.

Afin d'étudier une éventuelle influence de l'histoire des masses d'air échantillonnées sur l'occurrence de la FNP, nous avons utilisé le modèle de transport et de dispersion HYSPLIT (Draxler and Rolph, 2003). Les retro trajectoires des masses d'air sur 72 heures, avec une résolution de 1 heure, ont ainsi été calculées toutes les 5 minutes le long de la trajectoire de l'avion. Quatre secteurs géographiques (Nord, Sud, Est et Ouest) organisés autour de la région couverte par les trajectoires de vol (secteur Local, centré sur la position $41.6701^\circ \text{ N}/6.8769^\circ \text{ E}$) ont ensuite été définis. Les angles caractérisant ces secteurs sont $45 - 135^\circ$, $135 - 225^\circ$, $225 - 315^\circ$ et $315 - 45^\circ$, respectivement pour les secteurs Nord, Ouest, Sud et Est. L'origine attribuée à une masse d'air correspond au secteur dans lequel la masse d'air a passé le plus de temps au cours des 72h précédant son échantillonnage. Nous avons finalement fait l'hypothèse que l'origine d'une masse d'air obtenue à un instant t pour lequel nous avons calculé la retro trajectoire reste la même durant les 150 secondes qui précèdent t et les 149 secondes qui suivent t . La Figure 4-15 illustre cette classification pour le vol 39 du 23 Septembre, durant lequel les mesures ont été successivement réalisées en masses d'air d'ouest, d'est et locales. Il est à noter que cette classification, qui peut à priori sembler arbitraire, n'a pas pour objectif de supporter une analyse détaillée de l'origine des masses d'air sur la FNP mais plutôt de permettre une analyse globale.

Tableau 4-7 Statistiques concernant l'occurrence (nombre de valeurs significatives de N_{5-10} et N_{10-20}) et l'intensité (valeurs de N_{5-10} et N_{10-20}) des événements de FNP détectés en fonction de l'origine des masses d'air échantillonnées.

	Masses d'air d'ouest		Masses d'air de sud	
	Nombre de valeurs significatives/Nombre total de points	Concentration (cm^{-3})	Nombre de valeurs significatives/Nombre total de points	Concentration (cm^{-3})
N_{5-10}	102/447	499.5 ± 480.6	34/52	362.1 ± 135.5
N_{10-20}	164/447	432.2 ± 442.26	6/52	608.6 ± 655.4

Parmi les 21 vols concernés par cette analyse, 17 sont caractérisés par une influence dominante de masses d'air d'ouest, alors que seulement 3 vols sont dominés par des masses d'air de sud et un vol par des masses d'air locales. Toutes les valeurs significatives de N_{5-10} et N_{10-20} ont été obtenues dans des masses d'air de sud et d'ouest, comme indiqué dans le Tableau 4-7. Pour N_{5-10} , le pourcentage de valeurs significatives est plus élevé dans les masses d'air de sud, avec 65.4% contre 22.8% dans les masses d'air d'ouest. Dans le cas des particules comprises entre 10 et 20 nm on observe la tendance inverse, avec 36.7% de valeurs significatives dans les masses d'air d'ouest contre 11.5% dans les masses d'air de sud. Concernant le nombre de particules formées lors des événements de FNP, les valeurs obtenues présentent une variabilité importante qui ne permet pas de dégager de tendance

marquée en fonction des masses d'air. En première approche, il semblerait toutefois que les valeurs de N_{5-10} associées aux masses d'air d'ouest soient légèrement plus élevées que celles associées aux masses d'air de sud, et l'inverse pour N_{10-20} .

Ces observations laissent ainsi croire que le déclenchement des événements de FNP, le nombre de particules produites entre 5 et 10 nm et le nombre de particules qui grossissent vers la classe de taille supérieure sont indépendants et influencés par des paramètres différents. Ainsi, les masses d'air de sud paraissent plus propices au déclenchement de la nucléation, qui semble cependant moins intense que dans les masses d'air d'ouest (N_{5-10} moyen plus faible) mais qui engendre des concentrations en N_{10-20} plus élevées. Toutefois, on notera que ces conclusions sont à considérer avec prudence car 1) le nombre de points de mesure obtenus en masses d'air de sud est faible et 2) les concentrations calculées sont très dispersées.

Le paragraphe suivant est dédié à l'étude de la croissance de ces particules à travers l'analyse des distributions en taille mesurées par le SMPS. Afin de s'affranchir d'éventuels effets liés à l'origine des masses d'air, seules les mesures associées à des masses d'air d'ouest, les plus représentées, seront considérées par la suite.

III.2.c. Observation de la croissance des particules dans les masses d'air d'ouest

Les distributions en taille mesurées par le SMPS ont été dans un premier temps caractérisées par la somme de quatre modes de forme log-normale. On trouve que les distributions sont les mieux représentées par: un mode nucléation centré autour de 25 nm, un mode Aitken centré autour de 50 nm, un premier mode accumulation centré autour de 110 nm et un second mode accumulation centré autour de 220 nm. Même si leurs paramètres peuvent varier avec le lieu, l'altitude ou encore l'heure, ces 4 modes sont ceux qui sont classiquement utilisés pour décrire les distributions en taille de particules en atmosphère marine dans la gamme de taille étudiée (Heintzenberg et al., 2000). Dans la suite de cette

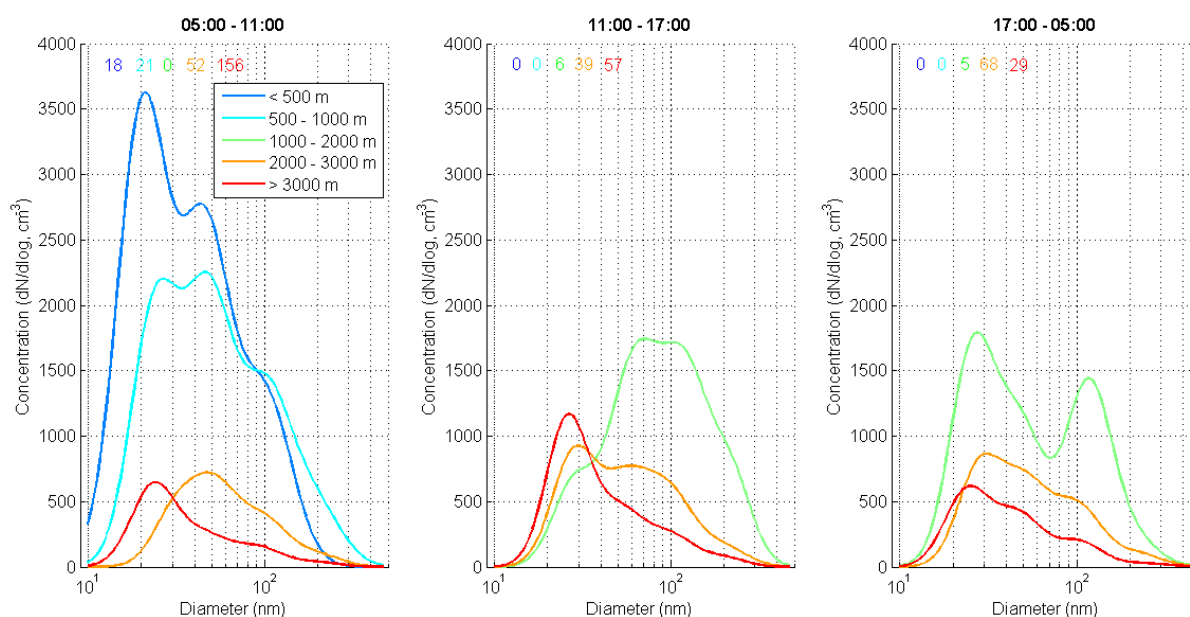


Figure 4-16 Reconstruction des distributions en taille de particules mesurées par le SMPS à partir des paramètres moyens des modes obtenus lors de l'analyse individuelle de chaque distribution en fonction de l'altitude et de l'heure.

analyse, plutôt que d'étudier directement les distributions en taille « brutes », parfois difficiles à décrire, nous analyserons plutôt l'évolution des modes identifiés pour chacune.

Ainsi, la Figure 4-16 présente les distributions en taille de particules mesurées par le SMPS reconstruites à partir des paramètres moyens des modes obtenus individuellement pour chacune des distributions, en fonction de l'heure et de l'altitude. Entre 05h00 et 11h00, on observe la présence d'un mode nucléation aux alentours de 25 nm pour les mesures réalisées en dessous de 1000 m et au-dessus de 3000 m. Ce mode nucléation domine clairement le reste de la distribution en taille, en particulier au-delà de 3000 m où il inclut 59% des particules échantillonnées. Entre 2000 et 3000 m, c'est le mode Aitken qui semble dominer la distribution en taille (44%), et on remarque que le mode nucléation n'est pas visible, alors que ce sont à ces altitudes que les particules de diamètre inférieur à 10 nm sont principalement observées (Figure 4-13-a). L'étude conjointe de la Figure 4-13 et de la Figure 4-16 suggère ainsi que les particules sont préférentiellement formées entre 2000 et 3000 m puis qu'elles sont transportées verticalement vers le haut et vers le bas durant leur croissance. C'est pourquoi on observe des valeurs significatives de N_{10-20} ainsi qu'un mode nucléation dominant pour les distributions en taille mesurées par le SMPS au-delà de 3000 m et en dessous de 2000 m.

Entre 11h00 et 17h00, on observe que la distribution en taille moyenne au-delà de 3000 m d'altitude reste significativement dominée par le mode nucléation (59%), et que les contributions des modes Aitken et accumulation sont similaires à celles observées plus tôt dans la matinée (38%). On remarque l'apparition d'un mode nucléation dominant entre 2000 et 3000 m (37%), qui coïncide avec la détection de valeurs significatives de N_{10-20} , non observées plus tôt dans la journée à ces altitudes (Figure 4-13). Ce constat laisse à croire que le processus de FNP est toujours initié entre 2000 et 3000 m (présence de particules de diamètre inférieur à 10 nm, Figure 4-13) mais que contrairement à ce qui était observé dans la matinée, les particules formées grossissent au sein de cette couche atmosphérique et qu'elles ne sont plus transportées verticalement, ou alors dans des proportions plus limitées. Il est également possible qu'une fraction des particules présentes dans le mode nucléation entre 2000 et 3000 m aient été transportées depuis les couches supérieures et inférieures, où elles étaient déjà présentes plus tôt dans la journée. Le manque de données concernant les altitudes inférieures à 1000 m ne permet cependant pas de confirmer avec certitude les hypothèses émises précédemment. Entre 1000 et 2000 m, la distribution en taille moyenne est significativement dominée par les modes Aitken et accumulation (74%). Toutefois, là encore le manque de données à ces altitudes plus tôt dans la journée ne permet pas de formuler une interprétation robuste.

Durant la nuit, le nombre de mesures obtenues en-dessous de 2000 m demeure faible. Au-delà de 2000 m, il apparaît que le mode nucléation est toujours présent mais avec une contribution proche de celle du mode Aitken (~ 35% entre 2000 et 3000 m, ~ 40% au-delà de 3000 m). Cette observation suggère que les particules présentes dans le mode nucléation grossissent au sein même de ces couches d'altitude pour intégrer le mode Aitken.

L'analyse précédente, basée sur une observation de l'allure générale des distributions en taille issues des mesures du SMPS, nous a permis d'étudier la contribution relative des

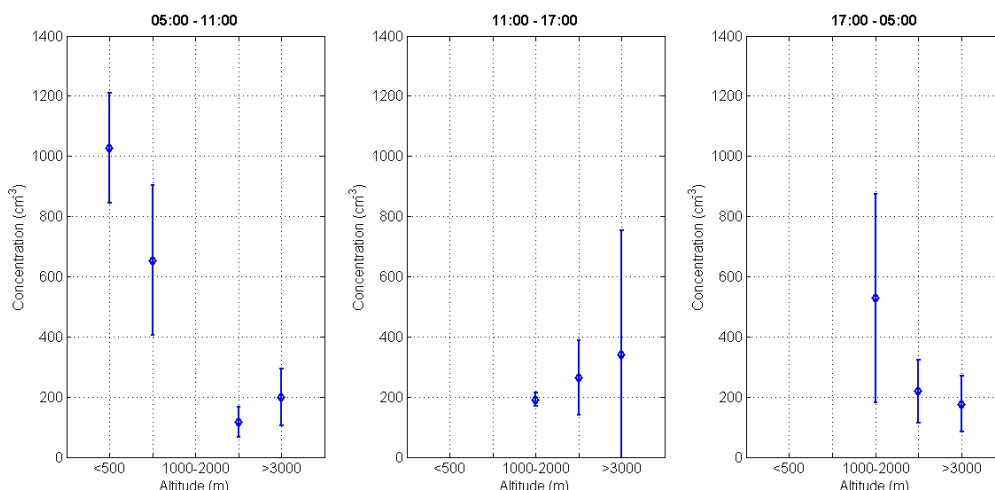


Figure 4-17 Evolution de la concentration du mode nucléation en fonction de l'heure et de l'altitude.

différents modes en fonction de l'heure et de l'altitude afin d'obtenir des informations quant à l'évolution temporelle et spatiale du déroulement du processus de FNP. Il semblerait ainsi que dans l'atmosphère marine du bassin Méditerranéen la FNP soit initiée entre 2000 et 3000 m. Les embryons formés sont ensuite transportés verticalement au cours de leur croissance pour aller nourrir les couches d'altitudes inférieures et supérieures.

Afin de compléter cette analyse et de renseigner plus en détails les caractéristiques du mode nucléation, les Figure 4-17 et Figure 4-18 illustrent l'évolution, en fonction de l'heure et de l'altitude, de la concentration et du diamètre de ce mode, respectivement. Il apparaît qu'au-delà de 1000 m, les caractéristiques du mode nucléation sont globalement peu impactées par l'heure et l'altitude. A l'exception des concentrations obtenues au-delà de 3000 m entre 11h00 et 17h00 et entre 1000 et 2000 m durant le créneau horaire 17h00-05h00 qui sont très variables, le mode nucléation présente des concentrations qui sont typiquement comprises entre 100 et 400 cm^{-3} . Si on procède à une analyse plus approfondie, on observe que les concentrations augmentent légèrement avec l'altitude entre 05h00 et 17h00 et qu'elles sont plus élevées (quasiment doublées) entre 11h00 et 17h00 que pendant le reste de la journée. Après 17h00, à l'inverse des autres créneaux horaires, on observe une légère

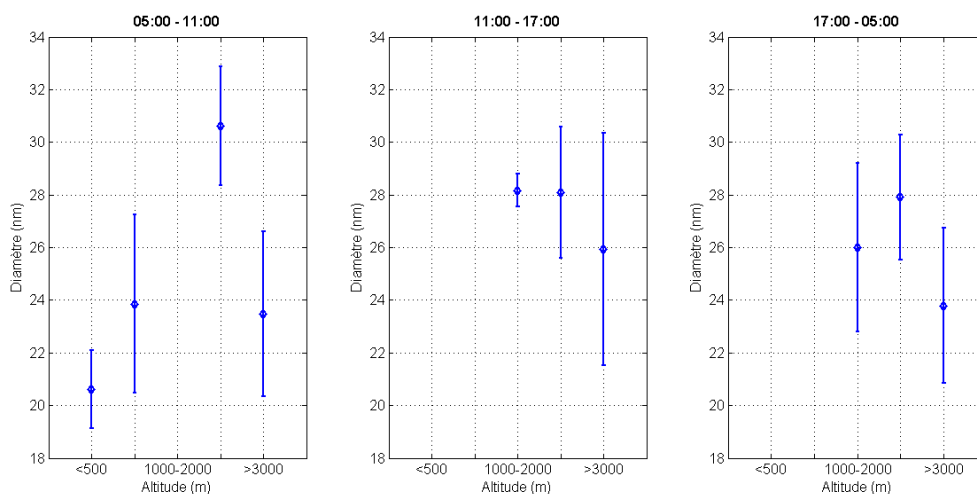


Figure 4-18 Evolution du diamètre du mode nucléation en fonction de l'heure et de l'altitude.

diminution de la concentration avec l'altitude. On ne distingue pas non plus de tendance marquée pour les diamètres, avec des valeurs comprises entre 20 et 30 nm, à l'exception des diamètres plus élevés détectés entre 2000 et 3000 m entre 05h00 et 11h00.

Concernant les altitudes inférieures à 1000 m, le manque de données ne nous permet pas de caractériser l'évolution temporelle des caractéristiques du mode nucléation. Si on se focalise donc sur le créneau 05h00 – 11h00, on observe que les concentrations obtenues en dessous de 1000 m sont supérieures à celles obtenues aux altitudes supérieures (concentrations moyennes multipliées par plus de 3). Dans le même temps, on observe qu'entre 500 et 1000 m, le diamètre du mode est similaire à celui obtenu au-delà de 3000 m mais qu'en dessous de 500 m, les diamètres semblent plus petits, avec une moyenne de 20.6 nm. Le fait que les concentrations obtenues en dessous de 500 m soient plus élevées qu'entre 500 et 1000 m et qu'elles correspondent à des diamètres plus petits suggèrent une source complémentaire de particules fines dans la CLA.

Le paragraphe suivant propose, en complément de cette analyse verticale, une étude de l'extension horizontale du processus de FNP en Méditerranée.

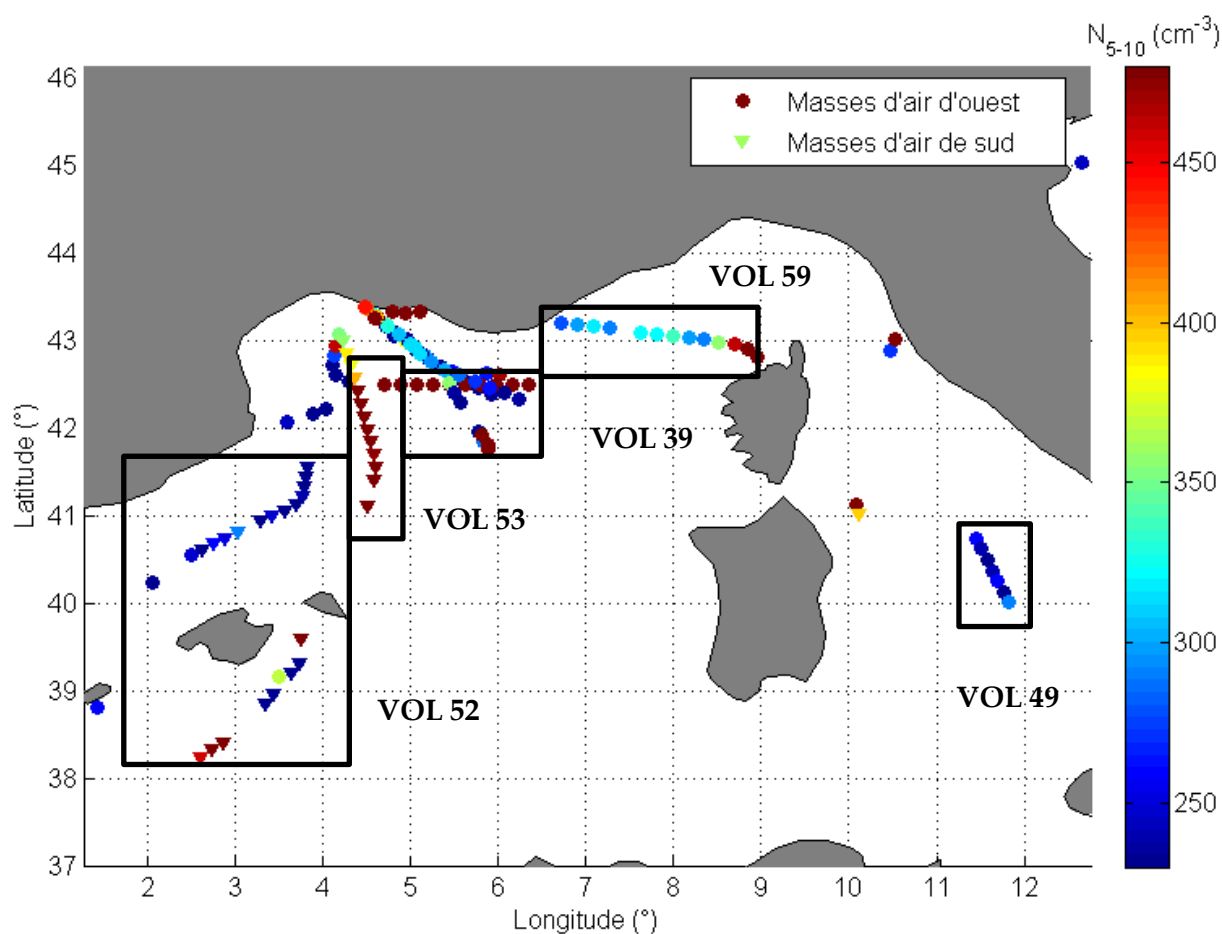


Figure 4-19 Localisation des valeurs de N_{5-10} significatives détectées durant HYMEX en fonction de l'origine des masses d'air. Les valeurs de N_{5-10} sont indiquées par l'échelle de couleur.

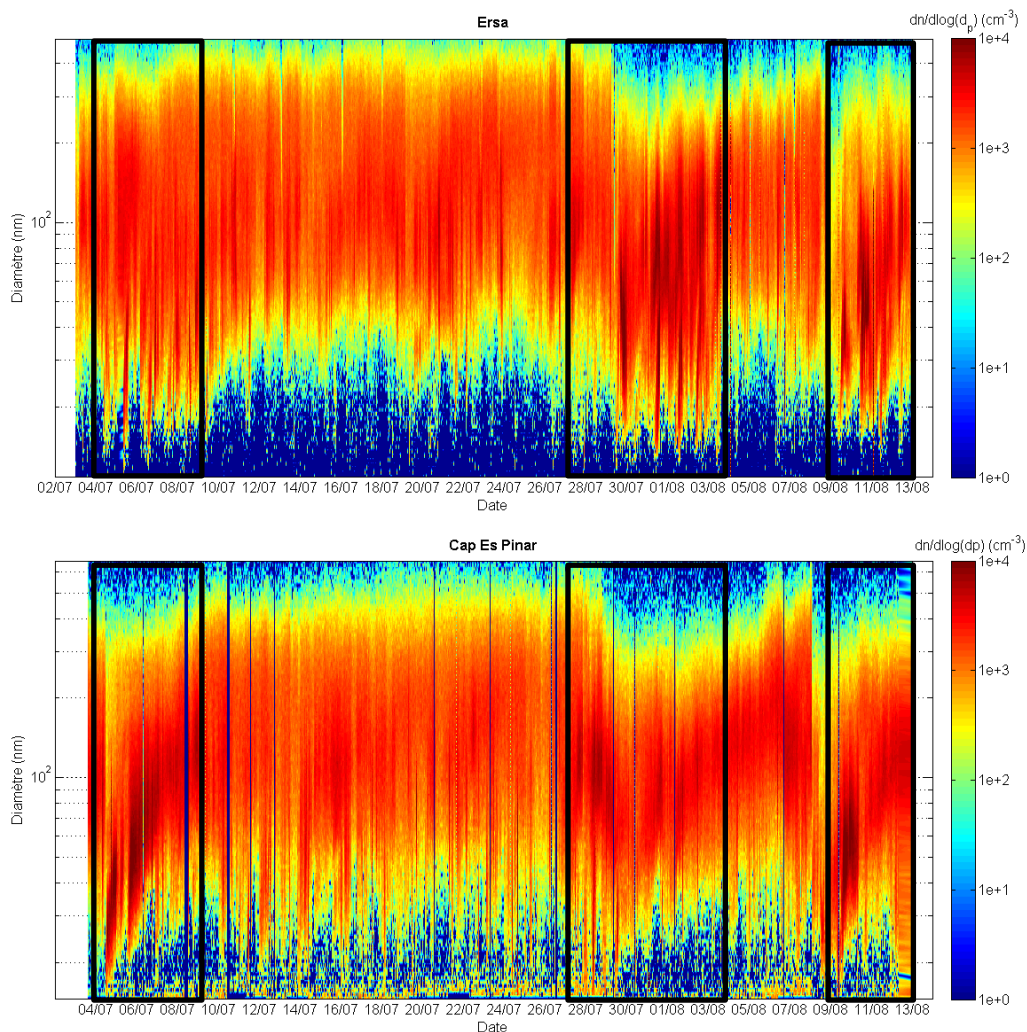


Figure 4-20 Spectres dimensionnels des particules mesurés par SMPS aux stations d'Ersa et Cap Es Pinar sur l'ensemble de la campagne de mesure. Les épisodes de FNP identifiés sont indiqués sur les spectres.

III.3. Analyse de l'extension horizontale de la FNP durant CHARMEX

III.3.a. Préambule avec les données de HYMEX

Afin de documenter l'étendue spatiale horizontale de la FNP durant HYMEX, nous avons indiqué sur la Figure 4-19 les lieux d'obtention des valeurs significatives de N_{5-10} détectées sur l'ensemble des données analysées, avec, en information complémentaire l'origine des masses d'air échantillonnées. Il apparaît que les valeurs significatives de N_{5-10} sont principalement obtenues au cours de cinq vols durant lesquels la FNP est détectée au-dessus de la mer sur des distances importantes. En utilisant l'équation 4-2, on montre que pour les vols 39, 49, 53 et 59, la FNP est observée en continu sur des portions rectilignes de trajectoires de longueurs comprises entre 86 km (vol 39) et de 193 km (vol 53). Dans le cas du vol 52, la FNP est observée sur deux zones distinctes dont les points extrêmes sont éloignés de plus de 380 km.

Les observations précédentes, à travers une approche simple et globale, suggèrent ainsi que la FNP peut se dérouler sur de vastes étendues au-dessus de la mer. Des interrogations persistent toutefois, sur le lieu d'initiation véritable de la nucléation (terre ou

mer) ou bien encore sur le déroulement du processus d'un point de vue temporel en deux endroits distincts. Afin d'apporter des éléments de réponse à ces questions, nous avons utilisé dans la suite de ce paragraphe les données de la campagne CHARMEX qui permettent l'analyse combinée de mesures aéroportées et de mesures au sol.

III.3.b. Bilan FNP de la campagne CHARMEX







La campagne intensive CHARMEX s'est déroulée entre le 3 Juillet et le 12 Août 2013. Le Tableau 4-8 dresse un bilan des observations de FNP durant cette période depuis les deux sites au sol et à bord de l'ATR-42.

Tableau 4-8 Bilan concernant la détection de la FNP aux différents sites durant CHARMEX. L'intensité des évènements au sol est indiquée par l'échelle de couleur. L'absence de mesures aéroportées est indiquée par un « - ».

		JUILLET														
		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Corse	AIS															
	SMPS															
Majorque	SMPS															
	ATR		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

		JUILLET													
		18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
Corse	AIS														
	SMPS														
Majorque	SMPS														
	ATR		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

		AOÛT											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Corse	AIS												
	SMPS												
Majorque	SMPS												
	ATR		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

-  FNP observée depuis l'ATR-42
-  Evènement de FNP de très faible intensité observé au sol
-  Evènement de FNP de faible intensité observé au sol
-  Evènement de FNP d'intensité moyenne observé au sol
-  Evènement de FNP de faible intensité observé au sol
-  Croissance des particules observée au sol

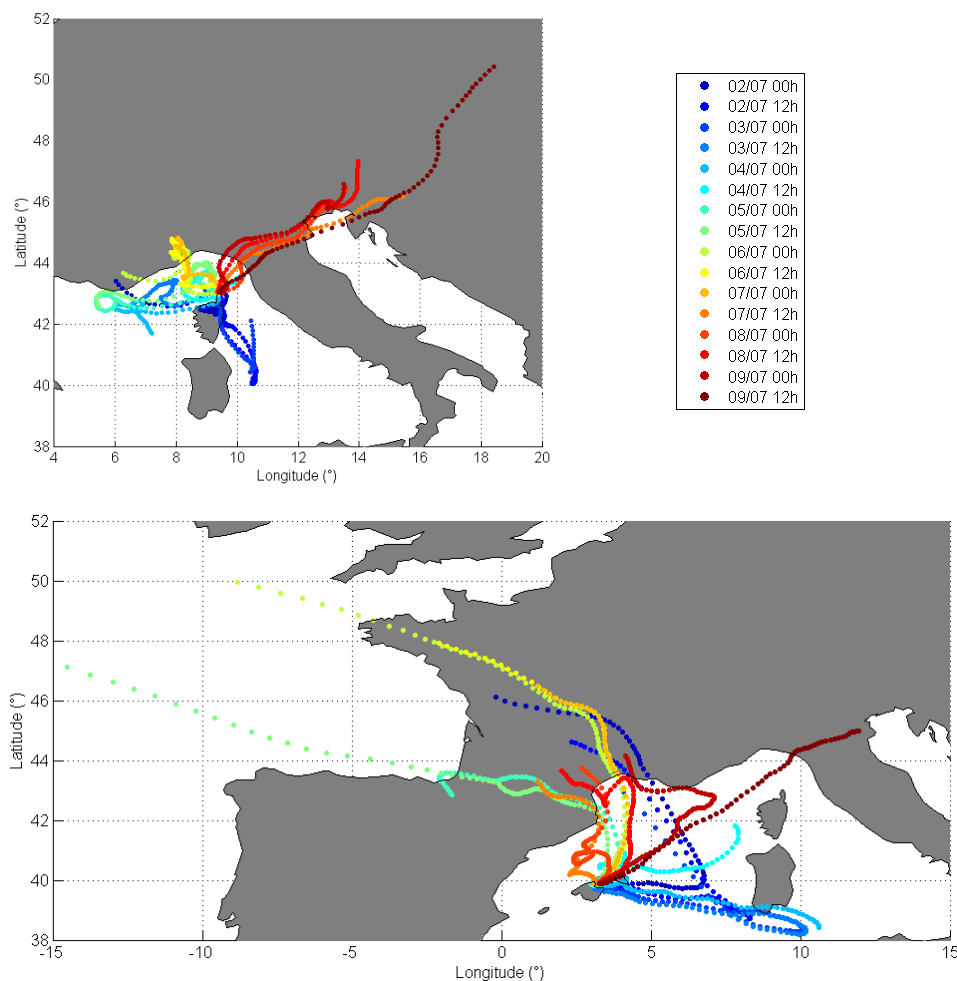


Figure 4-21 Rétro trajectoires des masses d'air ayant atteint les deux sites de mesure au cours de la première période de FNP observée entre le 04 et le 09 Juillet.

Durant la campagne, trois périodes principales de FNP ont été détectées, avec des événements observés depuis un ou plusieurs sites le même jour: la première période a eu lieu entre le 4 et le 9 Juillet, la seconde entre le 27 Juillet et le 03 Août et la dernière entre le 09 et le 12 Août. La Figure 4-20 représente, pour l'ensemble de la campagne, les spectres dimensionnels des particules mesurés par SMPS aux stations de Ersa et Cap Es Pinar, sur lesquels il est possible de visualiser ces épisodes de FNP.

La première période s'étend sur six jours, durant lesquels quatre événements de FNP sont observés à Ersa et deux à Cap Es Pinar, sur des dates communes. On notera que l'ATR-42 n'a pas effectué de vols durant ces jours. Les deux événements détectés à Cap Es Pinar, de forte intensité, ont lieu en début de période et sont suivis de quatre jours durant lesquels on observe la croissance des particules formées lors des jours précédents. A Ersa, les événements de FNP sont détectés à la fois par l'AIS et par le SMPS et sont globalement peu intenses, à l'exception de l'événement du 05 Juillet, également observé à Cap Es Pinar.

La Figure 4-21 représente les retrotrajectoires des masses d'air (calculées sur 72h à l'aide du modèle HYSPLIT) ayant atteint les deux stations au sol entre le 02 et le 09 Juillet, première période de FNP. On observe que pour les jours de FNP communs aux deux sites

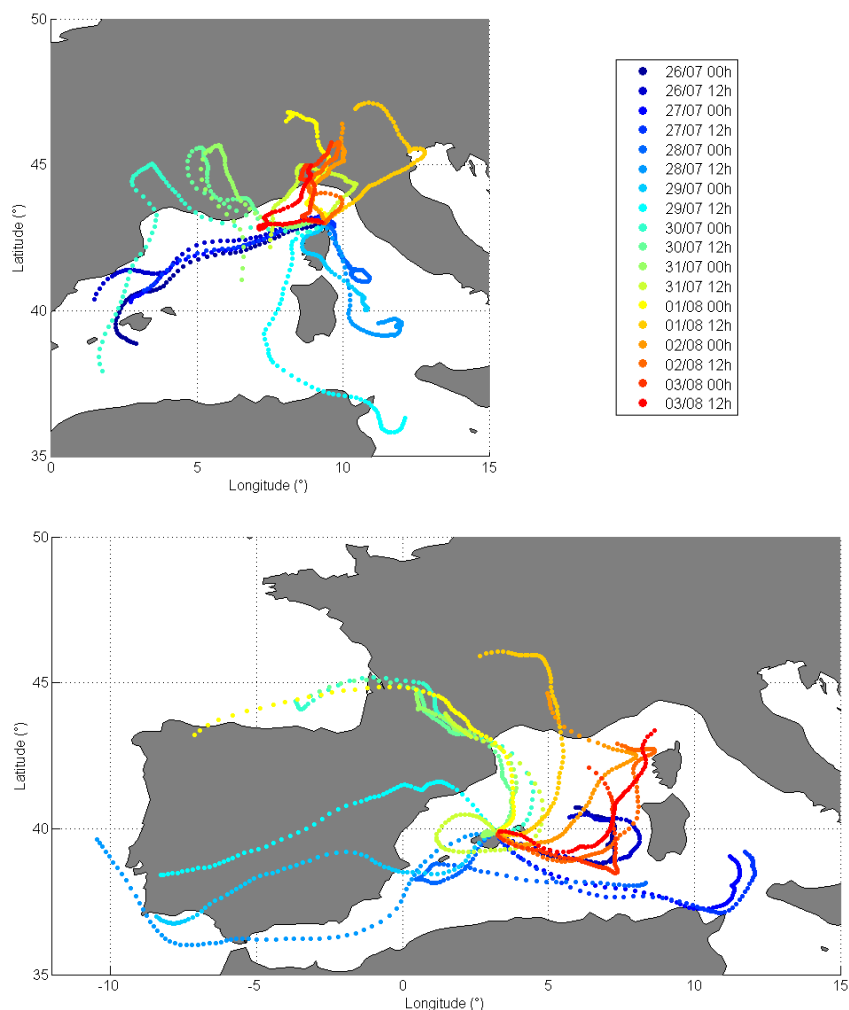


Figure 4-22 Rétro trajectoires des masses d'air ayant atteint les deux sites de mesure au cours de la deuxième période de FNP observé entre le 27 Juillet et le 03 Août.

(04 et 05 Juillet), Cap Es Pinar et Ersu sont globalement sous l'influence de masses d'air de nord-ouest, plutôt locales à la station Corse. L'évènement du 06 Juillet à Ersu est également détecté dans une masse d'air locale de nord - nord-ouest, tandis que l'évènement observé en fin de période (09 Juillet) se déroule dans une masse d'air de nord-est qui semble être moins locale. Dans le même temps, à Cap Es Pinar, les masses d'air deviennent progressivement plus locales, avec une origine de nord (06 au 08 Juillet), qui tourne finalement à l'est en fin de période, avec un caractère local moins marqué (09 Juillet).

La seconde période, la plus longue, s'étend sur huit jours entre le 27 Juillet et le 03 Août. Durant cette période, on observe cinq évènements de FNP à Ersu, détectés à la fois par l'AIS et par le SMPS, et un évènement détecté seulement par l'AIS. A Cap Es Pinar, seuls deux évènements sont détectés, dont l'un est également observé à Ersu (29 Juillet). L'ensemble de ces évènements sont d'intensité relativement élevée aux deux sites. Six vols ont également été réalisés par l'ATR-42 durant cette période, parmi lesquels les vols 49 (27 Juillet), 51 (30 Juillet) et 52 (1^{er} Août) qui présentent des indications de FNP. On notera que parmi ces trois dates, deux correspondent à des évènements détectés à Ersu (30 Juillet et 1^{er} Août).

Concernant l'origine des masses d'air échantillonnées aux deux stations au sol, il apparaît qu'elle est très variable (Figure 4-22). Le 29 Juillet, où la FNP est détectée sur les deux sites, les masses d'air qui arrivent à Ersa sont de sud, après avoir été d'ouest, et sont plutôt locales; à Cap Es Pinar, ce sont des masses d'air d'ouest, qui étaient au préalable d'est. Les autres événements de FNP à Ersa sont détectés dans des masses d'air de nord – nord-ouest, plutôt locales; au contraire, les événements visibles seulement à Cap Es Pinar sont détectés dans des masses d'air d'ouest.

La dernière période, la plus courte, s'étend sur quatre jours entre le 09 et le 12 Août. Des événements de FNP d'intensité variable sont détectés tous les jours à Ersa alors qu'à Cap Es Pinar on observe un événement d'intensité moyenne le premier jour, suivi d'un processus de croissance des particules formées sur le reste de la période.

L'évènement de FNP commun aux deux sites est observé dans une masse d'air de sud à Ersa et une masse d'air de nord-ouest à Cap Es Pinar (Figure 4-23). Durant les jours suivants, les masses d'air ont une origine qui tourne vers le nord – nord-ouest à Ersa ; à Majorque les masses d'air sont de nord-ouest jusqu'au 11 Juillet 00h00 UTC, puis elles sont ensuite locales de sud.

Cette première analyse globale suggère que le bassin Méditerranéen est le siège d'évènements de FNP régionaux, observés au niveau des deux stations de Ersa et Cap Es Pinar distantes de 620 km. Toutefois, il semblerait que ces événements communs aux deux stations soient détectés dans des masses d'air d'origines différentes. On peut ainsi se poser la question du lien qui existe entre ces événements. Afin d'apporter des éléments de réponse, nous allons, dans la suite de ce paragraphe, nous focaliser sur trois événements détectés aux deux stations (05 Juillet, 29 Juillet et 09 Août) et étudier leurs caractéristiques aux deux sites. Nous nous intéresserons en particulier à l'évolution temporelle des paramètres du mode nucléation visible sur le SMPS. Toutefois, en préambule à cette étude, nous allons d'abord analyser les événements de FNP détectés simultanément à bord de l'ATR-42 et depuis Ersa afin d'obtenir des éléments d'information quant à l'origine des particules présentes dans le

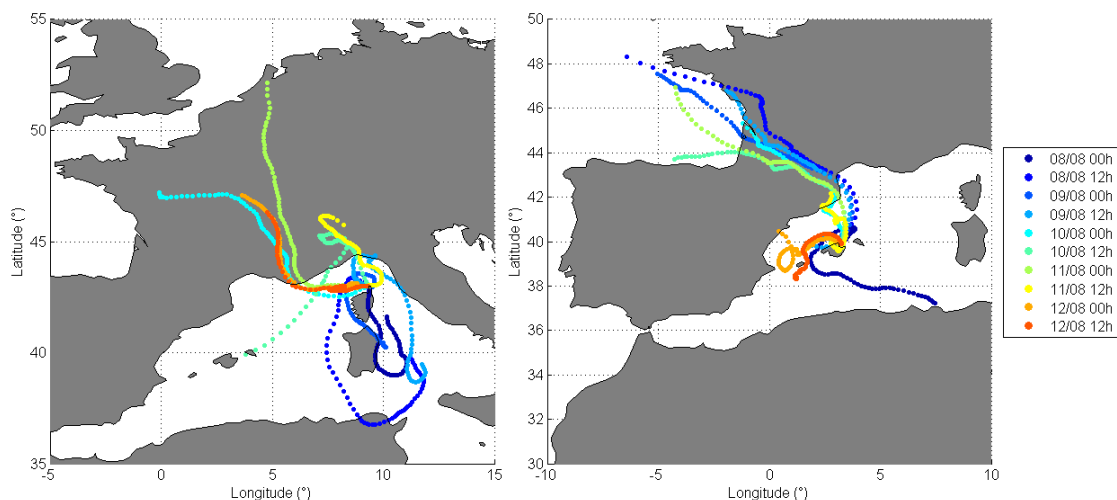


Figure 4-23 Rétro trajectoires des masses d'air ayant atteint les deux sites de mesure au cours de la troisième période de FNP observé entre le 09 et le 12 Août.

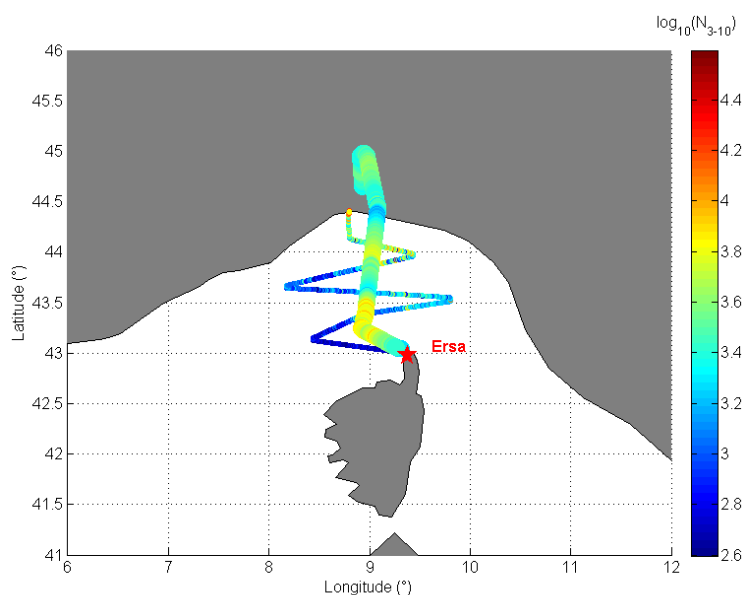


Figure 4-24 Concentration en particules de diamètre compris entre 3 et 10 nm (N_{3-10}) sur la trajectoire du vol 51. Seules les valeurs de N_{3-10} au-dessus du seuil sont représentées, et indiquées par l'échelle de couleur. Les points de petite taille correspondent à la portion de vol réalisée à basse altitude (~215 m) alors que les points de grosse taille indiquent une altitude supérieure (~3400 m).

mode nucléation en basse altitude, informations qui étaient manquantes dans la base de données de HYMEX.

III.3.c. Etude des événements de FNP détectés simultanément depuis l'ATR-42 et à Ersa

A bord de l'ATR-42, en complément des données du SMPS qui fournissent la distribution en taille des particules à partir de 20 nm, la nucléation a été détectée en utilisant les mesures des deux CPC qui permettent d'obtenir, par différence, la concentration en particules de diamètre compris entre 3 et 10 nm (N_{3-10}). Après analyse de la variabilité des mesures, il est apparu que les valeurs de N_{3-10} pouvaient être considérées comme significatives, et donc indicatrices de l'occurrence d'un événement de nucléation, au-delà d'une valeur seuil fixée à 395 cm^{-3} , représentative de l'incertitude sur la mesure de la différence de concentrations.

Le premier événement que nous nous proposons d'étudier ici est l'événement du 30 Juillet, observé depuis l'ATR-42 lors du vol 51 et depuis la station Corse de Ersa, avec une faible intensité. Nous avons focalisé notre analyse sur les périodes où l'altitude de vol de l'avion était constante et où les concentrations N_{3-10} étaient supérieures au seuil fixé, indiquant ainsi une potentielle occurrence de nucléation. La Figure 4-24 présente les concentrations N_{3-10} supérieures au seuil sur la trajectoire de l'avion. Durant ce vol, deux altitudes principales ont été explorées : en première partie de vol, l'avion a survolé la Méditerranée à une altitude faible, de l'ordre de $215 \pm 3 \text{ m}$ (cercles de petite taille sur la Figure 4-24), avant de gagner une altitude significativement plus élevée, de l'ordre de $3404 \pm 16 \text{ m}$ en seconde partie de vol (cercles de taille supérieure sur la Figure 4-24). Au vu de la Figure 4-24, il semblerait que la nucléation soit détectée sur quasiment l'ensemble du vol 51, c'est-à-dire sur une zone incluse dans un rectangle de $219 \times 131 \text{ km}$. On remarque que globalement les valeurs de N_{3-10} sont plus élevées à haute altitude, $3805 \pm 1555 \text{ cm}^{-3}$ contre $2040 \pm 2174 \text{ cm}^{-3}$ à

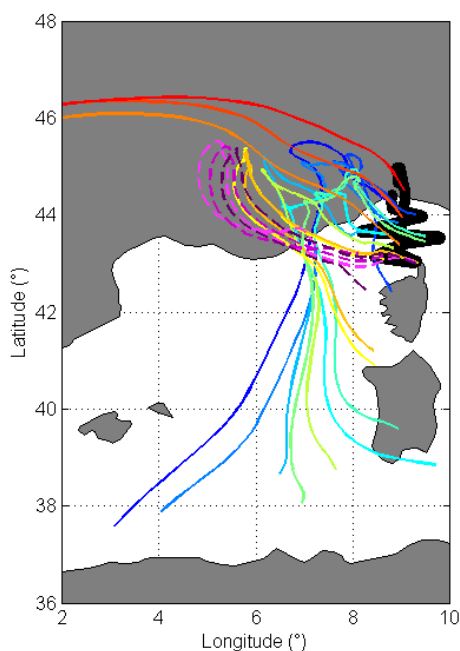


Figure 4-25 En traits pleins : rétro trajectoires des masses d'air échantillonnées le long de la trajectoire de l'avion toutes les dix minutes (représentée en noir) ; en traits pontillés : retro trajectoires des masses d'air ayant atteint la station dans le même temps, à 13h00, 14h00 et 15h00.

faible altitude. Ces observations sont en accord avec les résultats obtenus lors de l'analyse des données de la campagne HYMEX qui suggèrent que la nucléation pourrait être favorisée à haute altitude, et éventuellement de source différente à basse altitude. Sur ce vol effectué en été, les concentrations en particules de diamètre inférieur à 10 nm sont significativement plus élevées que celle détectées pendant l'automne durant HYMEX.

Afin de connaître la variabilité de l'origine des masses d'air échantillonnées depuis l'avion et au sol durant la période d'étude, nous avons tracé sur la Figure 4-25 les rétro trajectoires de ces masses d'air toutes les dix minutes le long de la trajectoire de l'avion ainsi

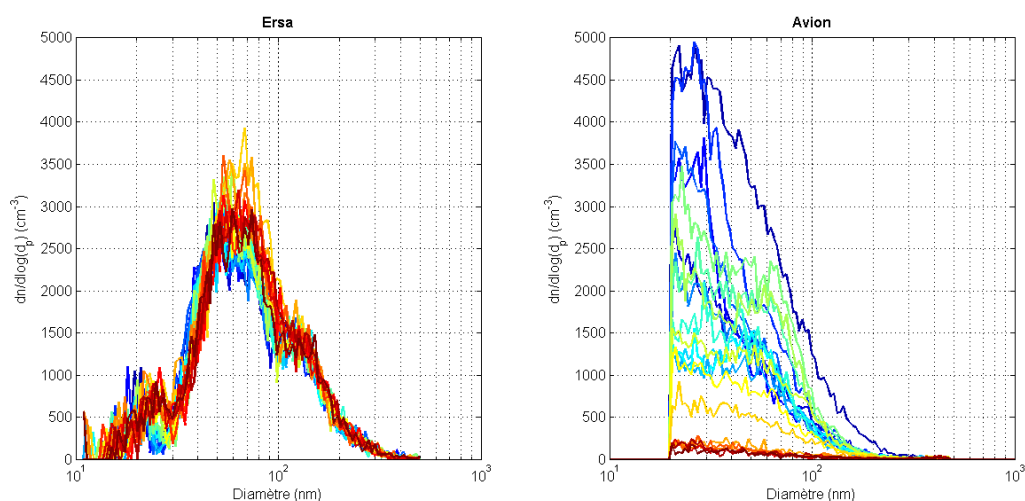


Figure 4-26 Distributions en taille de particules mesurées par SMPS le 30 Juillet durant les périodes sélectionnées du vol 51. La couleur des distributions est liée à la position de l'avion, indiquée sur la Figure 4-27.

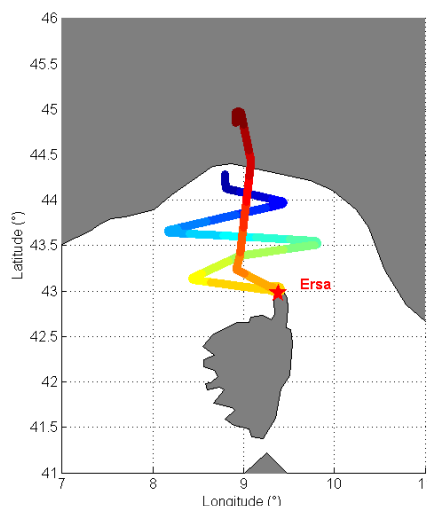


Figure 4-27 Code couleur indiquant la position de l'avion lors de l'obtention des distributions en taille présentées sur la Figure 4-26.

que les rétro trajectoires des masses d'air ayant atteint Ersa dans le même temps, à 13h00, 14h00 et 15h00. Durant la première partie du vol, à basse altitude, les masses d'air échantillonnées par l'avion sont de sud mais on remarque que toutes ont survolé le continent avant d'atteindre l'avion ; elles deviennent en outre de plus en plus locales à l'approche d'Ersa. Au contraire, à haute altitude, les masses d'air ne sont absolument pas locales (figure tronquée pour faciliter la lecture) et sont de secteur ouest avec là encore un survol du continent.

Dans l'objectif de comparer les distributions en taille des particules obtenues au sol et à bord de l'avion, nous avons représenté sur la Figure 4-26 les distributions en taille mesurées par SMPS sur les périodes sélectionnées au préalable (altitude de vol constante, valeurs de N_{3-10} significatives). La couleur des distributions est liée à la position de l'avion au moment de la mesure, indiquée sur la Figure 4-27. En complément, et pour faciliter l'analyse de ces distributions en taille, nous avons représenté sur la Figure 4-28 les paramètres des

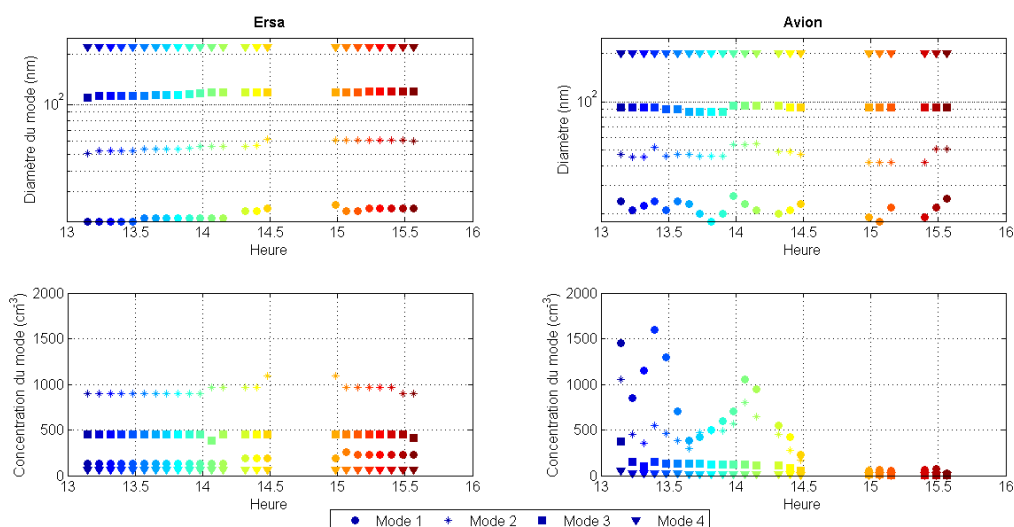


Figure 4-28 Diamètre et concentration des modes représentatifs des distributions en taille mesurées par SMPS durant le vol 51 du 30 juillet.

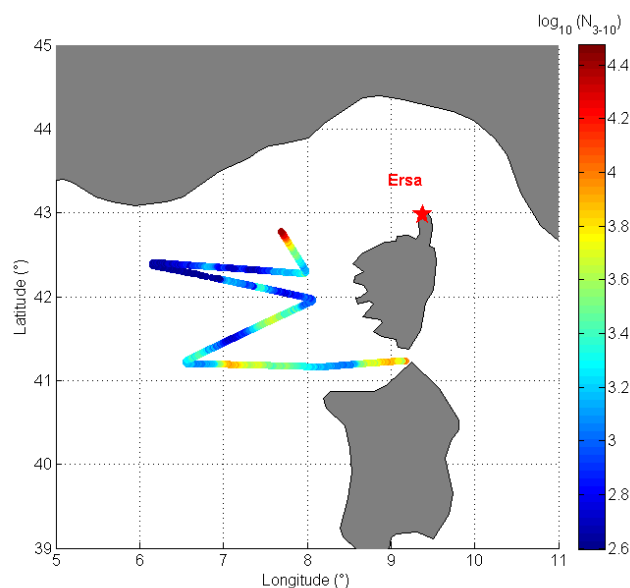


Figure 4-29 Concentration en particules de diamètre compris entre 3 et 10 nm (N_{3-10}) sur la trajectoire du vol 52. Seules les valeurs de N_{3-10} au-dessus du seuil sont représentées, et indiquées par l'échelle de couleur.

modes qui les représentent, à la fois en fonction du temps et de la position de l'avion, suivant le code couleur indiqué par la Figure 4-27. On observe qu'à Ersa l'allure des distributions est peu variable, et les paramètres des modes qui les représentent sont par conséquent relativement constants. En termes de concentration, c'est le Mode 2 qui domine clairement la distribution. On distingue toutefois, à partir de 14h00, une légère augmentation du diamètre et de la concentration du Mode 1, assimilé de nouveau à un mode nucléation.

Les distributions en taille obtenues depuis l'ATR-42 présentent au contraire des allures très différentes, qui varient d'abord en fonction de l'altitude : on observe que tous les modes, et en particulier les Modes 1 et 2, présentent des concentrations significativement plus faibles à haute altitude. L'allure des distributions est également impactée par la position géographique de l'avion, et ce en particulier à basse altitude : la concentration totale en particules semble diminuer au fur et à mesure que l'on s'éloigne des côtes sud de la France, et ce sont principalement les concentrations des Modes 1 et 2 (ainsi que leurs diamètres) qui sont touchées. Ces observations suggèrent, si l'on considère conjointement les rétro trajectoires des masses d'air représentées sur la Figure 4-25, que les particules présentes dans le mode nucléation détecté à Ersa le 30 Juillet sont issues d'un évènement de FNP initié à basse altitude au dessus du continent, et non au dessus de la mer.

Evènement du 1^{er} Août, vol 52

Le deuxième évènement qui nous intéresse ici est l'évènement du 1^{er} Août, observé depuis l'ATR-42 lors du vol 52 et depuis Ersa avec une forte intensité. La portion de vol que nous avons sélectionnée (altitude constante, valeurs de N_{3-10} au-dessus du seuil) a été effectuée à une altitude relativement basse de 500 ± 4 m, et à une distance globalement plus élevée de Ersa que le vol 51. La Figure 4-29 présente les concentrations N_{3-10} supérieures à la valeur seuil détectées le long de la trajectoire de l'avion. Durant le vol 52, la nucléation est détectée sur une zone légèrement plus grande de celle du vol 51, inscrite dans un rectangle de 172×247 km. Les valeurs de N_{3-10} obtenues sont de l'ordre de 2483 ± 2767 cm⁻³, similaires à

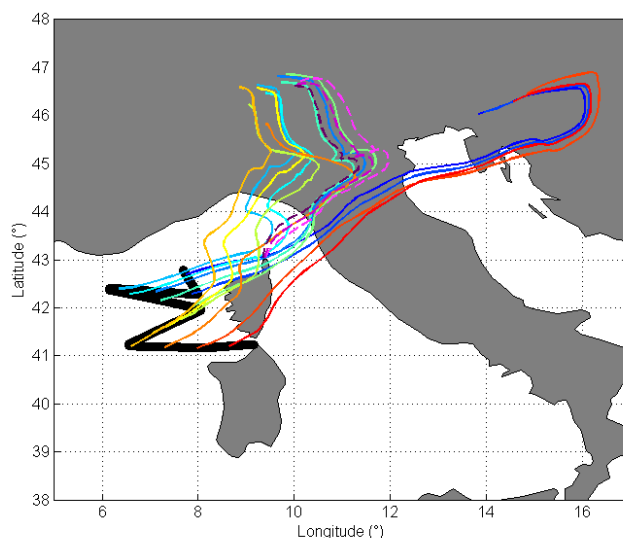


Figure 4-30 En traits pleins : rétro trajectoires des masses d'air échantillonnées le long de la trajectoire de l'avion toutes les dix minutes (représentée en noir) ; en traits pointillés : retro trajectoires des masses d'air ayant atteint la station dans le même temps, à 13h00, 14h00 et 15h00.

celles obtenues à faible altitude durant le vol 51; elles sont par contre plus homogènes que pour le vol 51, et ne semblent pas présenter de gradient spatial clair. A nouveau, ces concentrations sont supérieures à celles observées durant HYMEX.

L'origine des masses d'air échantillonnées durant la portion du vol 52 sélectionnée pour notre étude est représentée sur la Figure 4-30. Il apparaît qu'aux deux extrémités de la trajectoire, les masses d'air rencontrées sont des masses d'air de nord-est. Entre temps, les masses d'air échantillonnées sont, comme à Ersa, des masses d'air de nord. On notera en particulier que les masses d'air qui atteignent l'avion ont, au moins pour la première partie de la portion de vol sélectionnée, survolé le secteur d'Ersa durant leur parcours.

Nous avons, comme pour le vol 51, comparé les distributions en taille de particules obtenues au sol aux distributions obtenues à bord de l'avion (Figure 4-31). Nous avons adopté la même méthode, avec un code couleur indiquant la position de l'avion lors de

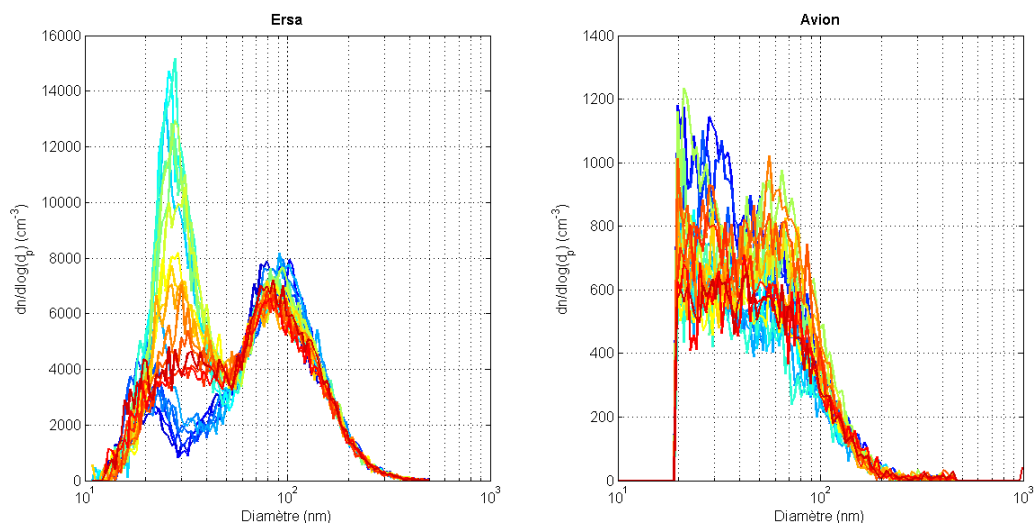


Figure 4-31 Distributions en taille de particules mesurées par SMPS le 30 juillet durant les périodes sélectionnées du vol 52. La couleur des distributions est liée à la position de l'avion, indiquée sur la Figure 4-32.

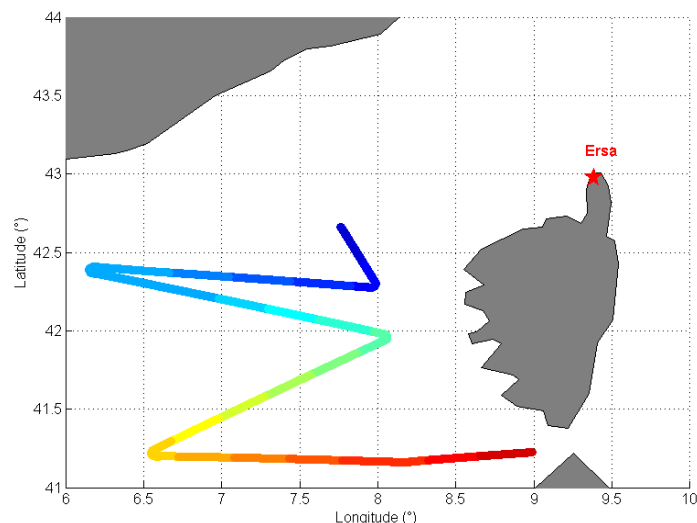


Figure 4-32 Code couleur indiquant la position de l'avion lors de l'obtention des distributions en taille présentées sur la Figure 4-31.

l'obtention des différentes distributions (Figure 4-32). On observe que contrairement à l'évènement du 30 Juillet, les distributions mesurées à bord de l'ATR-42 ont une allure relativement constante, et ce bien que les masses d'air échantillonnées présentent des origines relativement variables (Figure 4-30). Au contraire, les distributions obtenues à Ersa présentent des profils variables : on observe en particulier un déplacement du mode nucléation vers les diamètres supérieurs et une variation importante de sa concentration. Ces observations sont confirmées par la Figure 4-33. Il apparaît en effet que le diamètre du Mode 1 augmente significativement à Ersa, depuis 20 nm peu après 13h00, jusqu'à 30 nm peu après 14h30. On observe également une augmentation significative de la concentration du Mode 1 qui conduit à un maximum de 3526 cm^{-3} à 14h00. En revanche, les paramètres des autres modes ne présentent pas de variations significatives. Concernant les données aéroportées, il apparaît en premier lieu que les concentrations obtenues sont significativement plus faibles qu'au sol. On observe globalement peu de variations des paramètres des modes, à

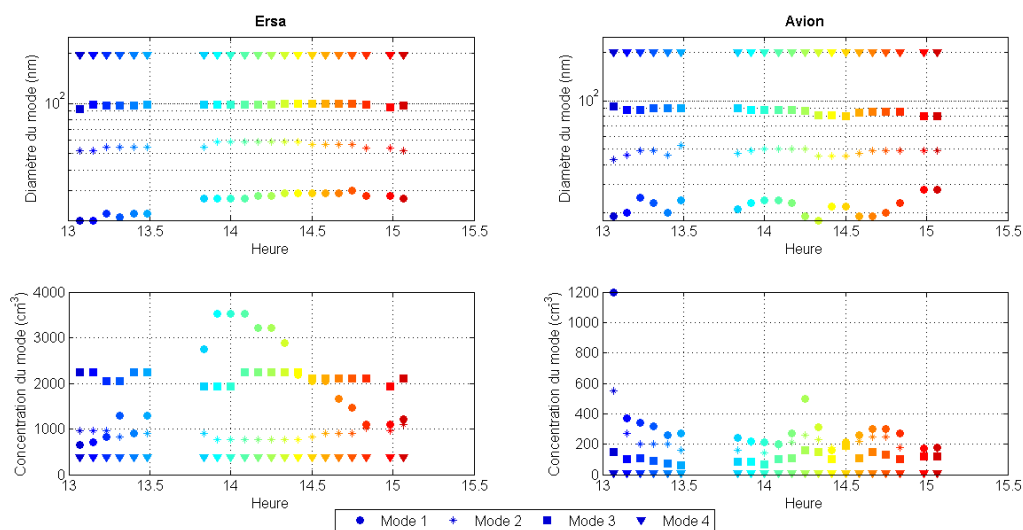


Figure 4-33 Diamètre et concentration des modes représentatifs des distributions en taille mesurées par SMPS durant le vol 52 du 1er Août.

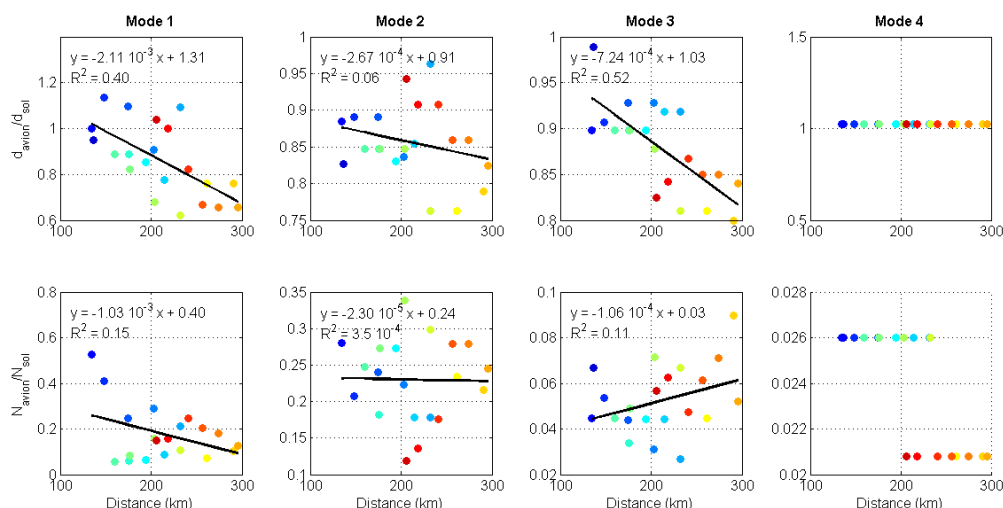


Figure 4-34 Rapport des valeurs des paramètres des modes obtenus à bord de l'ATR-42 sur les valeurs obtenues au sol.

l'exception du Mode 1 dont le diamètre et la concentration présentent quelques fluctuations en fonction de la position de l'avion.

Afin d'étudier le lien qui existe entre les événements détectés depuis l'ATR-42 et à Ersa, nous avons représenté sur la Figure 4-34, pour le diamètre et la concentration, le rapport des valeurs obtenues dans l'avion sur les valeurs obtenues simultanément au sol en fonction de la distance séparant les deux point de mesure. Si l'on se focalise sur le Mode 1, principal indicateur pour le déroulement de la FNP, on observe que les rapports de diamètre sont globalement proches de 1 mais qu'ils sont pour leur majorité inférieur à 1, et ce d'autant plus que la distance entre la station et l'avion augmente. Un diamètre de plus en plus petit le long de la trajectoire de la masse d'air pourrait être la conséquence de l'apport de plus en plus significatif de particules issues de la nucléation au dessus de la mer le long de cette rétrotrajectoire, de diamètres à l'origine en dessous de la limite de detection du SMPS et qui viennent nourrir ce mode au cours de leur croissance. Cela implique la présence d'un mode préexistant ultrafin de l'ordre de 30 nm. Les concentrations du Mode 1 sont en moyenne 2.5 fois plus élevées à Ersa et ne présentent pas de variations marquées avec la distance.

Les diamètres des Modes 2 et 3 obtenus en altitude restent proches de ceux obtenus au sol mais sont globalement plus faibles (rapports compris entre 0.76 et 0.99). Pour le Mode 2, il n'existe pas de lien évident entre la distance qui sépare les lieux de mesure et le rapport des diamètres. Pour le Mode 3, on observe par contre une décroissance du rapport avec la distance. Il apparait que les concentrations de ces deux modes sont significativement plus faibles en altitude, entre 3 et 8 fois plus faibles pour le Mode 2, et entre 11 et 33 fois plus faibles pour le Mode 3. Toutefois on ne distingue pas de corrélation entre la valeur des rapports de concentration et la distance qui sépare l'avion de la station.

Pour le Mode 4, les diamètres obtenus en altitude et au sol sont très similaires et constants. Les concentrations sont quant à elles en moyenne 43 fois plus élevées au sol, et il apparait que les rapports obtenus sont, comme pour les diamètres, quasiment constants.

Bilan

Les cas d'étude que nous venons d'aborder illustrent des situations de FNP à priori différentes. Le 30 Juillet, les mesures aéroportées permettent de montrer que, dans la couche limite marine, les particules présentes dans le mode nucléation détecté par le SMPS à Ersa sont certainement advectées depuis le continent, où semble être initiée la FNP. Au contraire, le cas du 1^{er} Août propose un exemple d'événement déclenché en pleine mer qui viendrait se superposer à un mode ultrafin préexistant. Si la nucléation était initiée au dessus de la mer dans certains cas, alors elle devrait être détectée sur l'ensemble du bassin méditerranéen de manière quasi-simultanée. Afin d'approfondir cette hypothèse, nous allons dans le paragraphe suivant analyser plus en détail les événements de FNP détectés depuis les deux stations au sol durant les mêmes périodes.

III.3.d. Etude des événements de FNP communs aux deux stations au sol

Evènement du 05 Juillet

Le premier évènement commun aux deux stations qui nous intéresse ici est l'évènement du 05 Juillet. C'est un évènement de forte intensité aux deux sites, observé dans des masses d'air de nord-ouest (Figure 4-21). A Ersa, cet évènement est détecté à la fois sur l'AIS et depuis les plus faibles canaux de taille du SMPS, ce qui suggère que la FNP est initiée à proximité directe de la station. Au contraire, à Cap Es Pinar l'évènement de FNP est difficilement observé pour les diamètres inférieurs à 20 nm. On le voit en particulier sur la Figure 4-35, qui présente l'évolution temporelle de la concentration en particules de diamètre compris entre 11 et 15 nm (N_{11-15}), entre 15 et 20 nm (N_{15-20}) et entre 20 et 25 nm (N_{20-25}) aux deux sites. En effet, il apparaît qu'à Cap Es Pinar, N_{15-20} ne montre pas de variations significatives au cours de la journée, tandis que N_{20-25} présente une augmentation à partir 13h30 UTC et un maximum aux alentours de 15h30. Cette observation suggère que la FNP pourrait ne pas être initiée directement à proximité de Cap Es Pinar, mais dans une zone voisine; afin d'approfondir cette hypothèse, nous essaierons, dans la suite de ce paragraphe de donner une estimation du lieu de formation des particules de 20 nm détectées à Cap Es

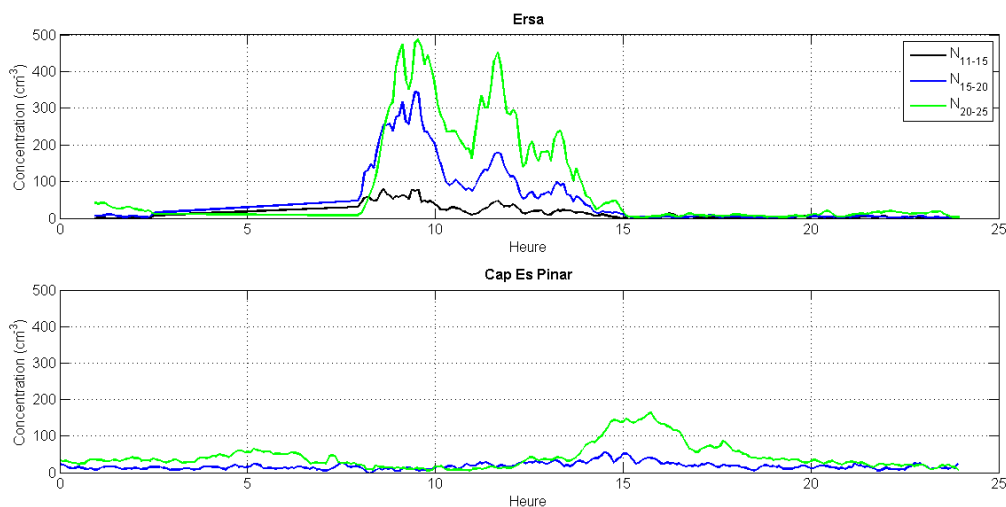


Figure 4-35 Evolution temporelle des concentrations en particules de diamètre compris entre 11 et 15 nm (N_{11-15}), 15 et 20 nm (N_{15-20}) et 20 et 25 nm (N_{20-25}) pour la journée du 05 Juillet.

Pinar.

La Figure 4-35 nous indique également que l'évolution temporelle du processus de FNP est différente aux deux stations. A Ersà, on observe une augmentation de la concentration dans les trois gammes de taille sélectionnées à partir de 08h00, suivie de trois pics obtenus aux alentours de 09h30, 11h40 et 13h15, avant un retour aux concentrations du début de matinée à partir de 15h00. A Cap Es Pinar, comme mentionné précédemment, l'augmentation de la concentration N_{20-25} est détectée plus tard, à partir de 13h30, et le maximum est obtenu vers 15h30, après que les concentrations aient retrouvé leurs valeurs initiales à Ersà. Ces observations suggèrent clairement que cet évènement de FNP est d'abord initié et détecté aux alentours de Ersà. On notera qu'au vu des concentrations il semble également plus intense à Ersà. En effet, à la station Corse, N_{15-20} atteint 344 cm^{-3} , alors qu'elle n'excède pas 53 cm^{-3} à Cap Es Pinar, et le maximum de N_{20-25} est trois fois plus élevé en Corse qu'à Majorque (487 contre 161 cm^{-3}).

Afin d'approfondir notre analyse de l'évolution temporelle du processus, nous avons tracé sur la Figure 4-36 les distributions en tailles mesurées par le SMPS et moyennées sur 1h entre 08h00 et 18h00. On remarque d'abord que l'évolution temporelle de la distribution mesurée à Majorque montre clairement une croissance des particules présentes dans le premier mode (mode nucléation). Le fait que le déplacement vers les diamètres supérieurs de ce premier mode soit également assorti d'une augmentation de sa concentration suggère le déroulement d'un évènement d'intensité plus importante à distance de la station, qui semble nourrir en particules de taille croissante le mode nucléation détecté à Cap Es Pinar. Afin de mener une étude plus approfondie des distributions en taille de particules, les paramètres des 4 modes permettant de caractériser ces distributions sont représentés pour les deux sites, en fonction du temps, sur la Figure 4-37.

A Ersà, on observe que la concentration du Mode 1, que l'on peut assimiler à un mode nucléation, augmente dès 08h30 pour atteindre son maximum de 1923 cm^{-3} à 11h30 et redécroître ensuite jusqu'à 17h30. Dans le même temps, le diamètre de ce premier mode

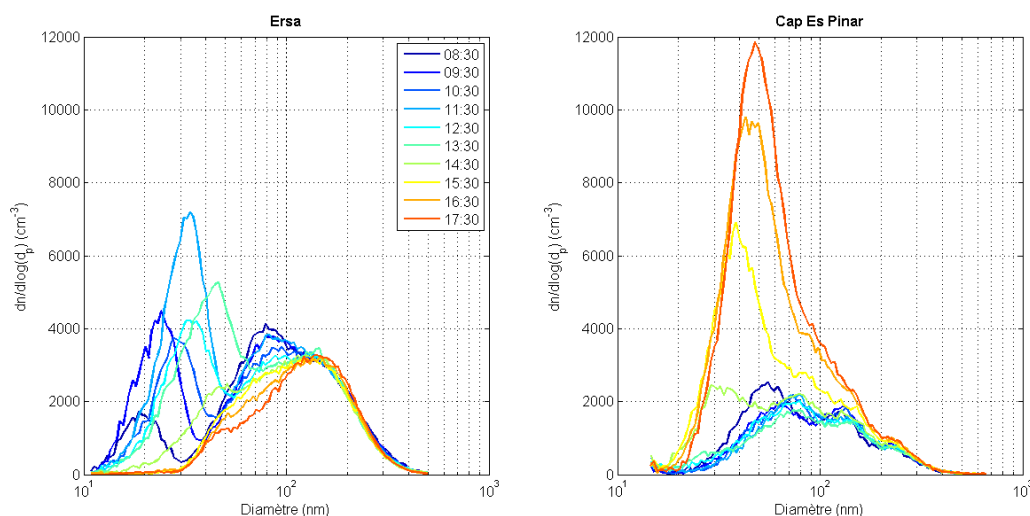


Figure 4-36 Evolution des distributions en taille des particules mesurées par le SMPS et moyennées sur 1h entre 08h00 et 18h00 aux deux stations (05 Juillet).

augmente de 20 à 46 nm. Les paramètres des trois autres modes présentent des variations beaucoup moins marquées que celles du premier mode. Si l'on s'intéresse à la contributions relative de ces quatre modes, on observe que la contribution du premier mode augmente depuis 08h30 (~16%) pour atteindre son maximum à 11h30 (~47%) et redécroître ensuite vers des valeurs de l'ordre de 10% après 15h30. Ce premier mode domine l'ensemble de la distribution entre 09h30 et 13h30. Hormis à 08h30 où le Mode 2 est dominant (~42%), les contributions des Modes 2, 3 et 4 sont relativement équilibrées, avec des valeurs légèrement plus faibles pour le Mode 3 (entre 10 et 38%).

A Majorque, on observe que la concentration du Mode 1 est très faible jusqu'à 11h30, où elle commence à augmenter, d'abord très lentement, puis de manière plus marquée à partir de 13h30 pour atteindre son maximum (~2900 cm⁻³) à 17h30. On observe également que le diamètre du Mode 1 n'est jamais inférieur à 30 nm, et qu'il augmente jusqu'à 45 nm en fin d'après midi. Concernant la contribution relative des modes, elle est sans surprise très différente de celle observée à Ersa. Jusqu'à 13h30, les quatre modes présentent des contributions stables : le Mode 1 apporte la contribution la plus faible, entre 4 et 7%, et c'est le Mode 2 qui domine (entre 50 et 56%). Les Modes 3 et 4 ont des contributions de l'ordre de 30 et 14%, respectivement. Après 13h30, la contribution du Mode 1 augmente pour atteindre 57%, et dans le même temps les contributions des trois autres modes diminuent pour atteindre 26, 12 et 4% (respectivement pour les Modes 2, 3 et 4).

L'analyse précédente nous a ainsi permis de montrer que pour ce premier évènement commun aux deux stations, le processus de FNP était clairement initié plus tôt aux alentours de Ersa. Les particules issues de la FNP, détectées plus tard et à des diamètres supérieurs à Cap Es Pinar, suggèrent que le processus n'est pas déclenché sur le lieu de la station. C'est pourquoi nous avons essayé d'estimer le lieu de formation des particules de 20 nm issues de la FNP et détectées à Majorque.

Pour cela, nous avons fait l'hypothèse que les embryons critiques avaient un diamètre de 1 nm et nous avons calculé le taux de croissance des particules entre 15 et 25 nm (GR₁₅₋₂₅)

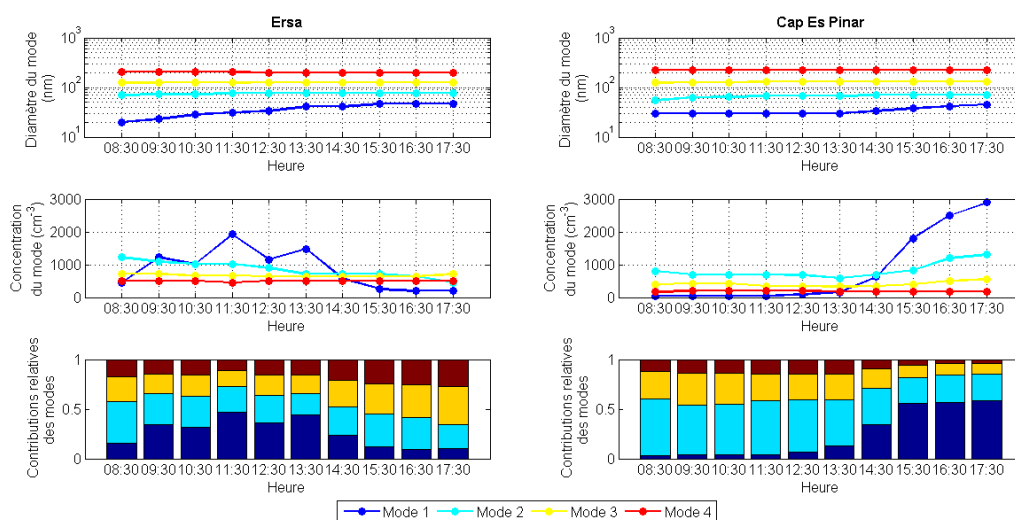


Figure 4-37 Evolution temporelle des paramètres des modes (diamètre, concentration) et de leur contribution relative (05 juillet).

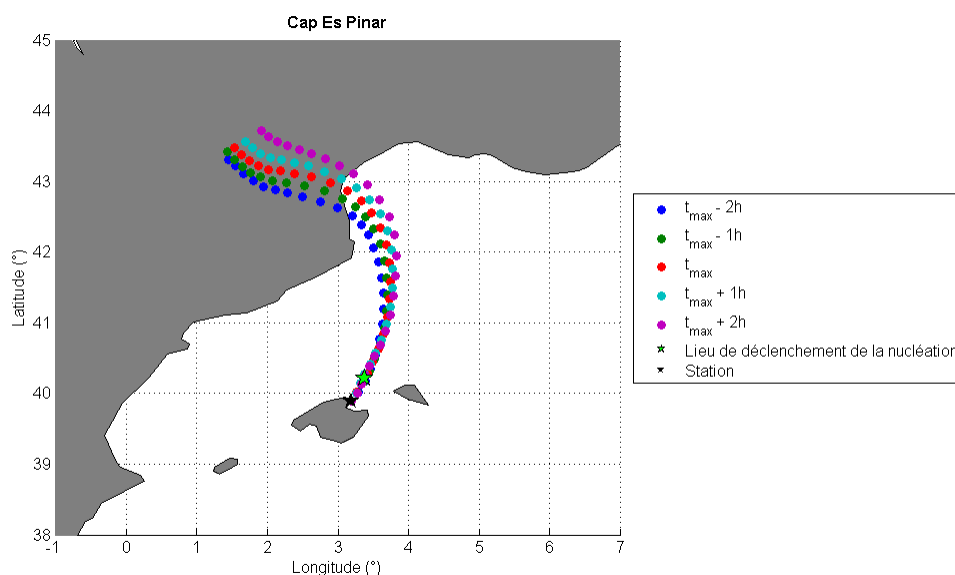


Figure 4-38 Rétro trajectoires des masses d'air échantillonnées à Cap Es Pinar le 5 Juillet lors de l'obtention du maximum de la concentration en particules de 20 nm (t_{\max}), 1h et 2h avant, et 1h et 2h après. Le lieu de déclenchement de la nucléation estimé à partir de GR₁₅₋₂₅ et de la rétro trajectoire de la masse d'air échantillonnée à t_{\max} est indiqué sur la carte.

pour obtenir une estimation du temps nécessaire pour un embryon de grossir entre 1 et 20 nm, et par déduction l'heure de déclenchement de la nucléation. Connaissant l'heure d'obtention du maximum de concentration des particules de 20 nm à Cap Es Pinar, nous en avons déduit l'heure de déclenchement de la nucléation. Finalement, à partir des rétrotrajectoires des masses d'air calculées avec HYSPLIT, nous avons déterminé le lieu de déclenchement de la FNP. On notera que l'utilisation de GR₁₅₋₂₅ fournit une sous-estimation du temps de croissance des particules entre 1 et 20 nm, et par conséquent une limite basse de la distance entre le lieu de déclenchement de la nucléation et la station.

La Figure 4-38 représente la rétrotrajectoire sur 24h de la masse d'air échantillonnée lors de l'obtention du maximum de la concentration en particules de 20 nm, à t_{\max} . Afin d'estimer la variabilité des rétro trajectoires dans le temps, nous avons également représenté les rétro trajectoires des masses d'air qui atteignent la station 1h et 2h avant t_{\max} , et 1h et 2h après t_{\max} . Il semblerait que pour le créneau de temps considéré, l'origine des masses d'air soit relativement constante, de nord. Le lieu de déclenchement de la nucléation, estimé à partir de GR₁₅₋₂₅, est indiqué par une étoile verte sur la rétro trajectoire calculée à t_{\max} . On observe qu'il se trouve à une distance relativement faible de la station, 40 km, suggérant que la nucléation n'a a priori pas directement lieu à la station mais dans une zone toutefois relativement proche. On rappellera cependant que, le taux de croissance augmentant avec la taille des particules (Yli-Juuti et al., 2011), l'utilisation de GR₁₅₋₂₅ conduit à une sous-estimation du temps de croissance des particules dans la gamme de taille 1 – 20 nm, et par conséquent à une sous-estimation de la distance calculée. On notera qu'il aurait été possible ici de faire le même calcul en considérant les particules de 30 nm, étant donné que celles-ci sont également clairement issues de la FNP (Figure 4-36).

Nous avons adopté la même démarche pour Ersa. Le fait que l'évènement de FNP soit détecté par l'AIS à la station nous indique que le processus a lieu au niveau du site

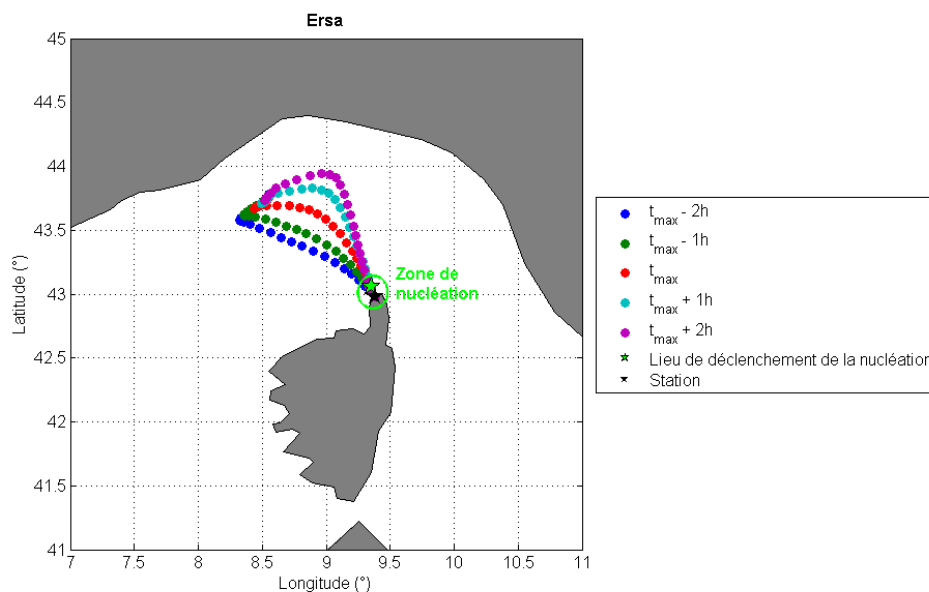


Figure 4-39 Rétro trajectoires des masses d'air échantillonnées à Ersa le 05 Juillet lors de l'obtention du maximum de la concentration en particules de 20 nm (t_{\max}), 1h et 2h avant, et 1h et 2h après. Le lieu de déclenchement de la nucléation estimé à partir de GR_{15-25} et de la rétro trajectoire de la masse d'air échantillonnée à t_{\max} est indiqué sur la carte.

Corse, et la connaissance du lieu de formation des particules de 20 nm détectées à la station nous permet dans ce cas de déterminer une zone géographique (ici une portion de trajectoire de masse d'air) sur laquelle la nucléation est initiée. La Figure 4-39 représente les rétro trajectoires des masses d'air obtenues à t_{\max} ainsi que 1 et 2h avant et après. Le lieu de formation des particules de 20 nm détectées à la station est indiqué par l'étoile verte et nous permet de définir une zone de nucléation, qui s'étend de la position indiquée par cette étoile jusqu'à la position de la station, matérialisée par l'étoile noire. La zone définie ici est relativement restreinte, longue de seulement 9 km, car le GR_{15-25} calculé est élevé (16.37 nm h^{-1}). On notera toutefois que cette zone est la plus petite zone de nucléation que l'on puisse définir, pour deux raisons principales : d'abord parce que l'utilisation de GR_{15-25} conduit à une sous-estimation des distances et également parce qu'il est tout à fait probable que la nucléation continue à être initiée dans la masse d'air après que celle-ci soit passée au niveau de Ersa.

La connaissance du taux de croissance GR_{15-25} nous a également permis de calculer le taux de formation des particules de 20 nm, J_{20} , à partir de l'équation 3-6 en utilisant la concentration en particules de diamètre compris entre 19.5 et 21 nm et le puits de coagulation pour les particules supérieures à 19.5 nm. A Ersa, le taux de croissance des particules est de 16.37 nm h^{-1} , conduisant à un J_{20} moyen de $2.44 \times 10^{-1} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. A Cap Es Pinar, on obtient des valeurs plus faibles : le taux de croissance des particules n'est que de 7.77 nm h^{-1} , et le taux de formation moyen des particules est 6 fois plus faible que celui obtenu à Ersa ($0.41 \times 10^{-1} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$).

Evènement du 29 Juillet

Le deuxième évènement que nous proposons d'analyser ici est l'évènement du 29 Juillet, d'intensité moyenne aux deux sites mais observé dans des masses d'air

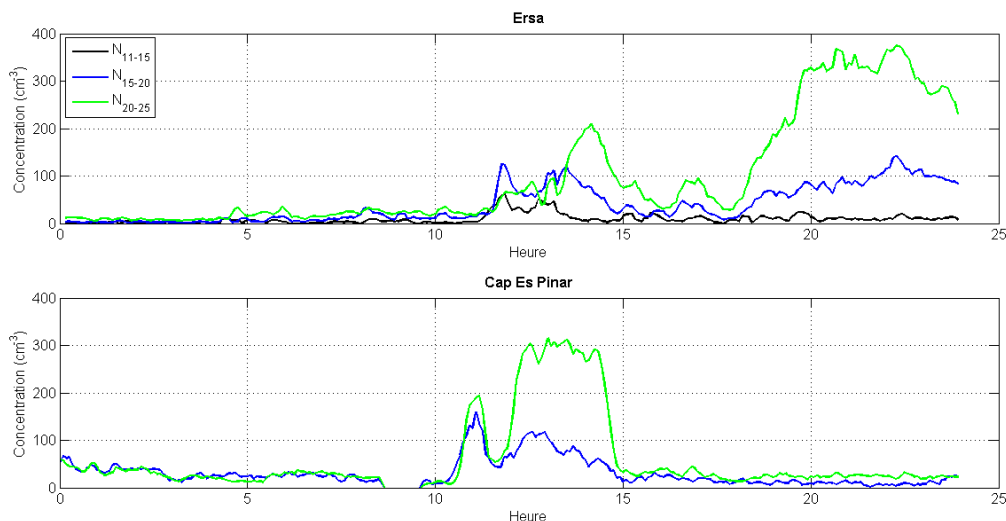


Figure 4-40 Evolution temporelle des concentrations en particules de diamètre compris entre 11 et 15 nm (N_{11-15}), 15 et 20 nm (N_{15-20}) et 20 et 25 nm (N_{20-25}) pour la journée du 29 Juillet.

d'origines différentes: à Ersa il est détecté dans des masses d'air locales de sud alors qu'à Majorque il est observé dans des masses d'air d'ouest (Figure 4-22). A Ersa, la formation des particules est observée depuis les plus petits diamètres sur l'AIS, ce qui suggère que, comme pour l'évènement précédemment étudié, la FNP est initiée à proximité directe de la station. A Cap Es Pinar, contrairement à l'évènement précédent, celui-ci est détecté depuis les plus faibles canaux de taille du SMPS, c'est-à-dire dès 15 nm. On peut l'observer sur la Figure 4-40, qui montre une variation significative de la concentration N_{15-20} . Toutefois, le manque de mesures concernant les canaux de taille inférieurs ne nous permet pas d'affirmer avec certitude que la nucléation est initiée à la station. Comme nous l'avons fait pour l'évènement précédent, nous essaierons cependant à la fin de notre analyse de donner une estimation du lieu de déclenchement de la nucléation dans la masse d'air échantillonnée en amont de la station.

On observe sur la Figure 4-40 qu'à Majorque les concentrations N_{15-20} et N_{20-25}

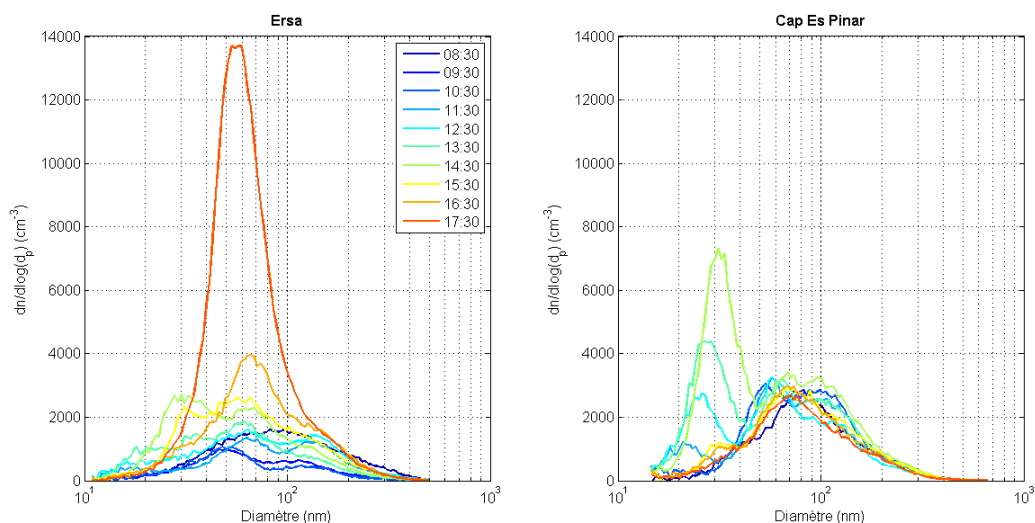


Figure 4-41 Evolution des distributions en taille des particules mesurées par le SMPS et moyennées sur 1h entre 08h00 et 18h00 aux deux stations (29 Juillet).

commencent à augmenter aux alentours de 10h15, pour atteindre un premier maximum vers 11h15 et un second aux alentours de 13h30, avant de retrouver leurs valeurs initiales après 15h00. A Ersa, l'augmentation de N_{11-15} n'est observée qu'à partir de 11h15, et celle de N_{15-20} et N_{20-25} à partir de 11h30. N_{11-15} et N_{15-20} présentent un premier pic vers 11h45, puis un second vers 13h. Le maximum de N_{20-25} est lui obtenu aux alentours de 14h10 (on notera que N_{20-25} est toujours maximal à Cap Es Pinar au même moment). Les observations précédentes suggèrent que le processus de FNP serait initié plus tôt dans la région de Majorque, mais qu'il se déroulerait plus rapidement à Ersa, étant donné les horaires similaires d'obtention des maxima aux deux stations. Concernant les valeurs de ces concentrations, il apparaît que contrairement au premier évènement elles sont comparables sur les deux sites pour N_{15-20} (maximum de l'ordre de 120 – 160 cm^{-3}) et qu'elles sont plus élevées à Cap Es Pinar pour N_{20-25} , avec un maximum 1.5 fois supérieur à celui obtenu en Corse (302 cm^{-3} contre 201 cm^{-3}).

Comme nous l'avons fait pour l'évènement précédent, nous avons également étudié l'évolution des distributions en tailles mesurées par le SMPS et moyennées sur 1h entre 08h00 et 18h00 (Figure 4-41). De manière similaire à ce qui avait été observé le 05 Juillet, les distributions mesurées à Cap Es Pinar mettent en avant un phénomène de croissance des particules du mode nucléation combiné à une augmentation de la concentration du mode, suggérant l'occurrence d'un évènement d'intensité plus forte à distance de la station. L'évolution des paramètres des modes représentatifs des distributions est présentée pour les deux sites sur la Figure 4-42. A Cap Es Pinar, la concentration du Mode 1 (mode nucléation) augmente significativement à partir de 10h30 pour atteindre un maximum de 1900 cm^{-3} à 14h30, et décroître ensuite. Dans le même temps, le diamètre de ce mode augmente de 20 à 33 nm. Les paramètres des trois autres modes ne présentent pas de variations significatives. L'analyse de la contribution relative des quatre modes révèle que le Mode 1 présente une contribution qui augmente significativement entre 10h30 (~4%) et 14h30 (~53%), et qui demeure relativement faible en dehors de cette plage horaire (entre 13 et 17%), laissant le Mode 2 dominer la distribution (entre 40 et 50%). La contribution du Mode 4 varie peu au long de la journée, avec des valeurs comprises entre 5 et 10%, alors que le Mode 3 montre des

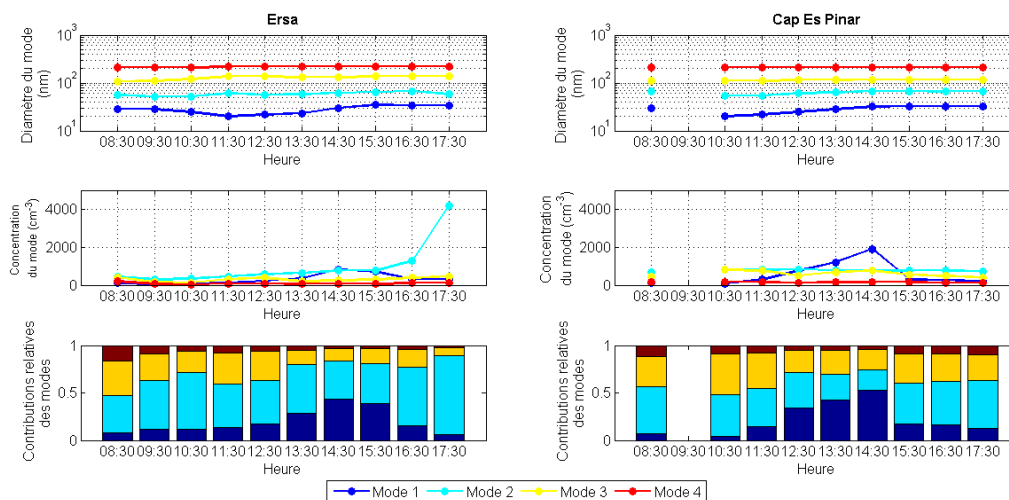


Figure 4-42 Evolution temporelle des paramètres des modes (diamètre, concentration) et de leur contribution relative (29 Juillet).

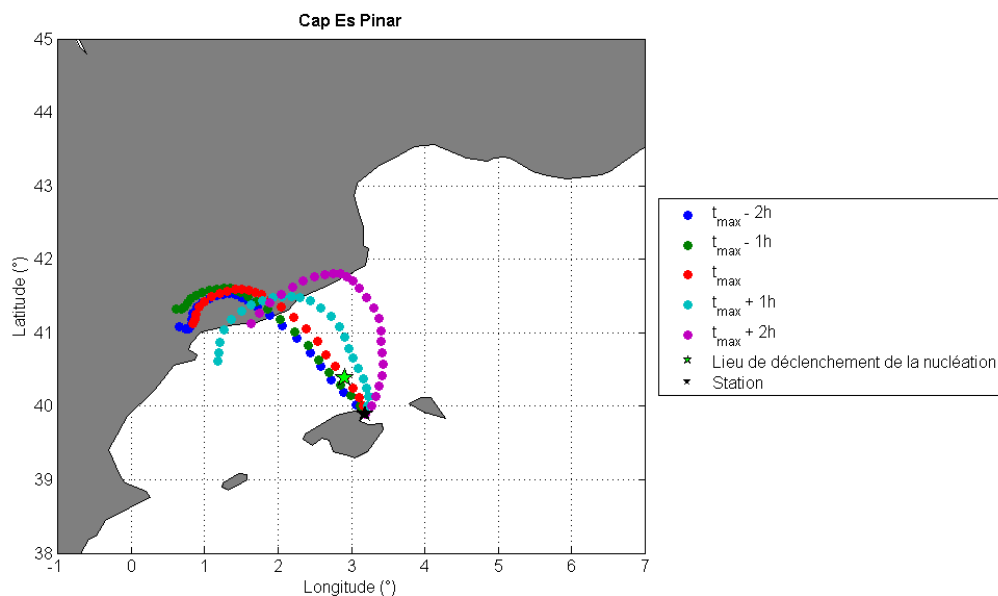


Figure 4-43 Rétro trajectoires des masses d'air échantillonnées à Cap Es Pinar le 29 juillet lors de l'obtention du maximum de la concentration en particules de 20 nm (t_{\max}), 1h et 2h avant, et 1h et 2h après. Le lieu de déclenchement de la nucléation estimé à partir de GR₁₅₋₂₅ et de la rétro trajectoire de la masse d'air échantillonnée à t_{\max} est indiqué sur la carte.

contributions plus variables, comprises entre 21 et 43%.

A Ersa, la concentration du Mode 1 commence également à augmenter à 10h30, mais de manière peu prononcée ; c'est entre 13h30 et 14h30 que l'augmentation est la plus forte et conduit à l'obtention de la concentration maximale (833 cm^{-3}). Le diamètre du Mode 1 augmente entre 11h30 et 15h30, pour passer de 20 à 35 nm. On remarquera ici que le Mode 2 présente également une variation notable de sa concentration, avec une forte augmentation observée entre 15h30 et 17h30, durant laquelle la concentration du mode est multipliée par ~ 5.5 . Concernant la contribution relative des modes, il apparaît que le Mode 1 présente une contribution relativement constante entre 09h30 et 12h30, comprise entre 11 et 13%, qui augmente ensuite pour atteindre son maximum (43%) à 14h30.

A l'exception de ce dernier créneau, où le Mode 1 présente la contribution la plus forte, c'est le Mode 2 qui domine, avec des contributions comprises entre 40 et 83%. La contribution du Mode 3 est variable, et atteint des valeurs significatives de l'ordre de 36% ; la contribution de Mode 4 est la plus faible, comprise entre 2 et 17%.

Afin de compléter notre étude, nous avons, comme pour l'évènement précédent, estimé le lieu de déclenchement de la nucléation dans les masses d'air avant leur arrivée au niveau des stations à partir de GR₁₅₋₂₅. La Figure 4-43 indique le lieu de formation des particules de 20 nm observées à Cap Es Pinar (étoile verte). La distance qui sépare ce lieu de la station est de 61 km. Etant donné que les particules sont détectées depuis les plus petits canaux de taille du SMPS à Cap Es Pinar, on peut éventuellement émettre l'hypothèse que la nucléation est initiée en continu dans la masse d'air durant son trajet dans la portion de trajectoire délimitée par les deux étoiles ; il nous est toutefois impossible de vérifier cette hypothèse, tout comme il nous est impossible de savoir si la nucléation continue à être initiée dans la masse d'air après son passage à Cap Es Pinar.

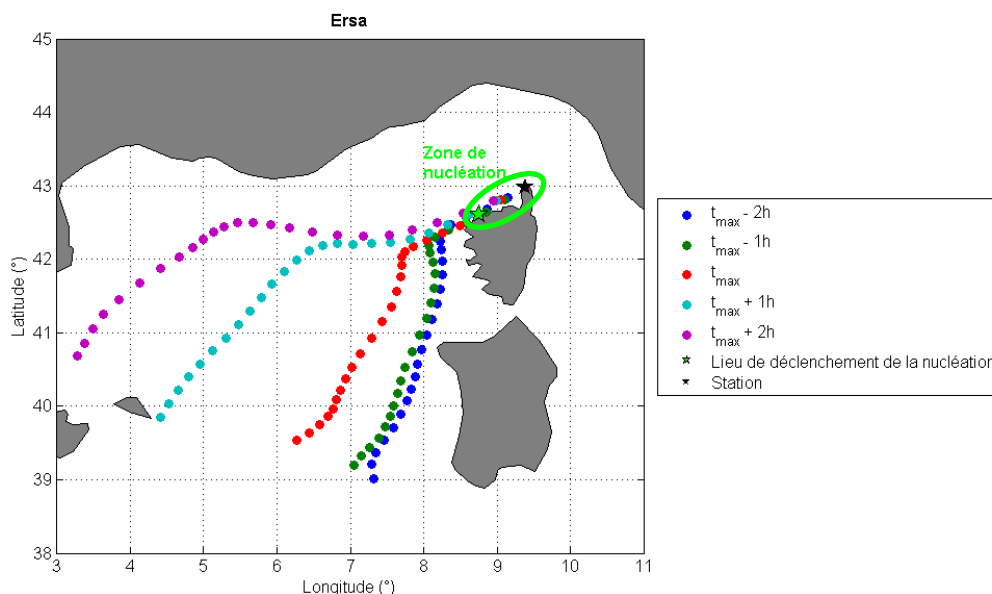


Figure 4-44 Rétro trajectoires des masses d'air échantillonnées à la station le 29 Juillet lors de l'obtention du maximum de la concentration en particules de 20 nm (t_{\max}), 1h et 2h avant, et 1h et 2h après. Le lieu de déclenchement de la nucléation estimé à partir de GR₁₅₋₂₅ et de la rétro trajectoire de la masse d'air échantillonnée à t_{\max} est indiqué sur la carte.

A Ersa, on observe que sur le créneau horaire sélectionné, l'origine des masses d'air est plus variable que pour l'évènement précédent, avec des masses d'air dont l'origine tourne progressivement de sud à sud ouest (Figure 4-44). Elles ont toutefois des trajectoires très proches les unes des autres dans la zone de nucléation, matérialisée par l'ellipse verte sur la carte. Cette zone de nucléation est délimitée par le lieu de formation des particules de 20 nm détectées à la station (étoile verte) et par la position de la station (étoile noire), distants de 66 km.

Les taux de croissance et de formation des particules sont, comme pour l'évènement précédent, différents aux deux stations. A Ersa, le taux de croissance est de 8.91 nm h^{-1} , conduisant à une valeur moyenne de J_{20} de $7.88 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. A Cap Es Pinar, on obtient un

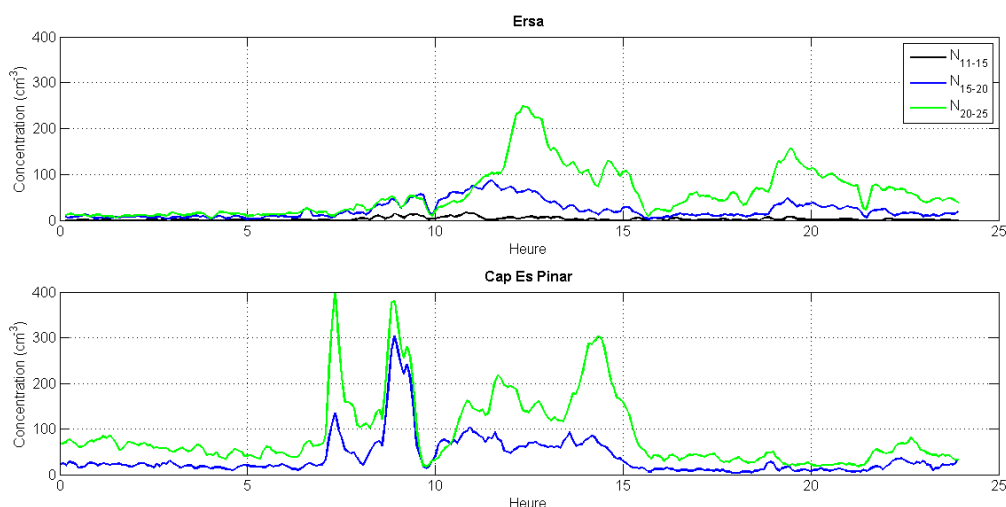


Figure 4-45 Evolution temporelle des concentrations en particules de diamètre compris entre 11 et 15 nm (N_{11-15}), 15 et 20 nm (N_{15-20}) et 20 et 25 nm (N_{20-25}) pour la journée du 09 Août.

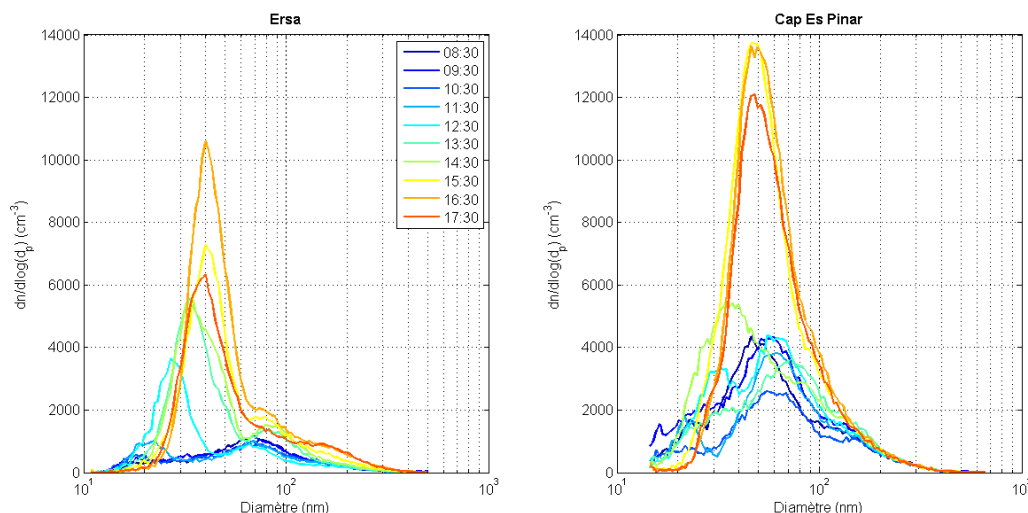


Figure 4-46 Evolution des distributions en taille des particules mesurées par le SMPS et moyennées sur 1h entre 08h00 et 18h00 aux deux stations (09 Août).

taux de croissance presque deux fois plus faible (4.80 nm h^{-1}) que celui obtenu à Ersa mais un taux de formation similaire, de $7.75 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Evènement du 09 Août

Le dernier évènement que nous avons choisi d'étudier est l'évènement du 09 Août, de forte intensité à Ersa et d'intensité moyenne à Cap Es Pinar. Les masses d'air échantillonnées ce jour présentent des origines très différentes aux deux stations : elles sont plutôt locales de sud à Ersa, et de nord-ouest à Cap Es Pinar (Figure 4-23). A Ersa, nous ne disposons pas de données AIS en raison d'une panne instrumentale. On observe sur la Figure 4-45 que la concentration N_{11-15} ne présente pas de variations très marquées, suggérant que la FNP pourrait ne pas être initiée à l'endroit même de la station. A Cap Es Pinar, la FNP semble être détectée depuis les canaux de taille les plus faibles du SMPS au vu des variations de N_{15-20} présentées sur la Figure 4-45. Le lieu de déclenchement de la nucléation sera là encore

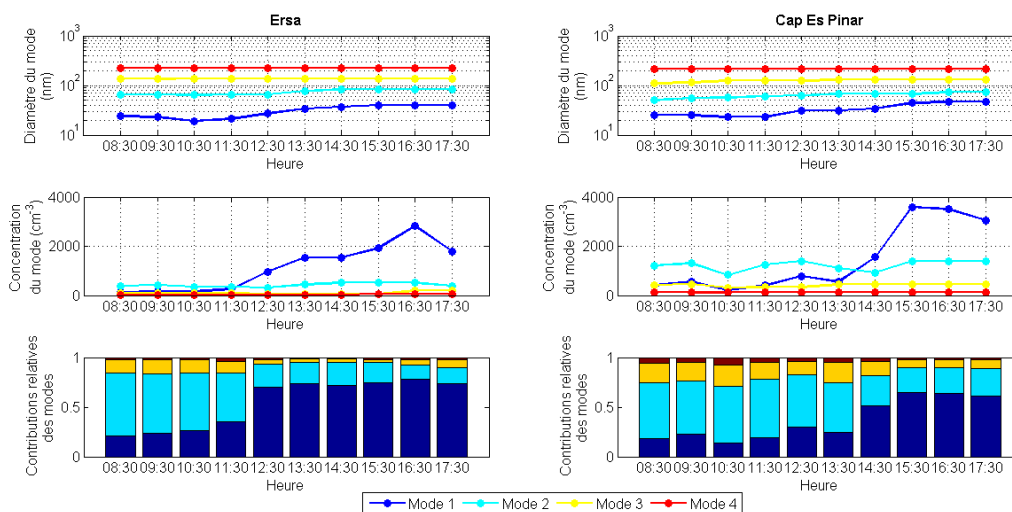


Figure 4-47 Evolution temporelle des paramètres des modes (diamètre, concentration) et de leur contribution relative (09 Août).

discuté pour les deux sites en fin de paragraphe.

Si l'on s'intéresse à l'évolution temporelle du processus, il apparaît qu'elle présente des caractéristiques similaires aux deux stations, suggérant une simultanéité du processus sur les deux sites. En effet, on observe sur la Figure 4-45 que les concentrations N_{15-20} et N_{20-25} commencent à augmenter aux alentours de 07h00 sur les deux sites, avant de présenter un minimum peu avant 10h00, suivi d'une nouvelle augmentation avant un retour aux concentrations initiales peu après 15h00. Au-delà de cette tendance globale, il existe cependant des différences : en particulier, on détecte deux pics marqués de concentration à Cap Es Pinar à 07h20 et 09h00 qui ne sont pas vus à Ersa, et la valeur maximale de N_{20-25} consécutive à la deuxième augmentation de concentration est obtenue une heure plus tard à Cap Es Pinar qu'à Ersa. Concernant les valeurs de ces concentrations, à l'exception des deux pics obtenus durant la matinée à Cap Es Pinar, il apparaît que les maximum de N_{15-20} et N_{20-25} sont relativement proches aux deux stations, légèrement plus élevés à Majorque (facteur 1.2).

L'évolution temporelle des spectres SMPS et des paramètres des modes qui les représentent sont présentées sur les Figure 4-46 et Figure 4-47. Pour ce dernier évènement c'est à Ersa que l'on observe un déplacement du premier mode vers les diamètres supérieurs et une augmentation dans le même temps de sa concentration, qui laisse croire que la FNP initiée à distance pourrait être plus intense que dans le voisinage direct de la station. L'analyse des paramètres des modes révèle que la concentration du Mode 1 commence à augmenter aux alentours de 10h30 aux deux stations. Toutefois, on remarque qu'à Ersa l'augmentation est progressive, pour atteindre un maximum de concentration de l'ordre de 2820 cm^{-3} à 16h30, alors qu'à Cap Es Pinar elle n'est significative qu'à partir de 13h30 pour atteindre un maximum à 15h30 ($\sim 3600 \text{ cm}^{-3}$). A Ersa, la concentration des autres modes ne montre pas de variations marquées, alors qu'à Majorque la concentration du Mode 2 présente deux minimums à 10h30 et 14h30. Concernant le diamètre du Mode 1, on observe

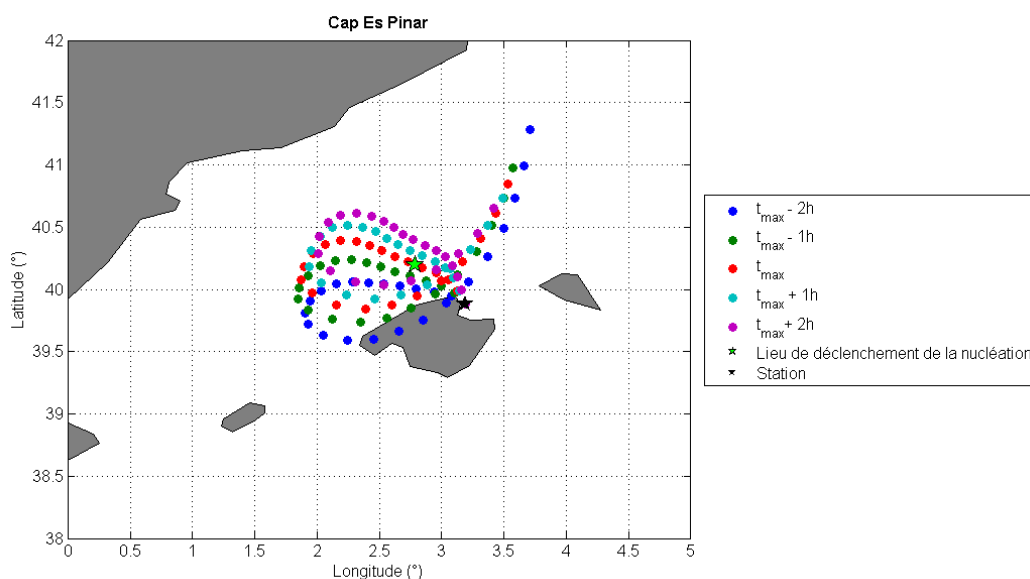


Figure 4-48 Rétro trajectoires des masses d'air échantillonnées à Cap Es Pinar le 09 Août lors de l'obtention du maximum de la concentration en particules de 20 nm (t_{\max}), 1h et 2h avant, et 1h et 2h après. Le lieu de déclenchement de la nucléation estimé à partir de GR₁₅₋₂₅ et de la rétro trajectoire de la masse d'air échantillonnée à t_{\max} est indiqué sur la carte.

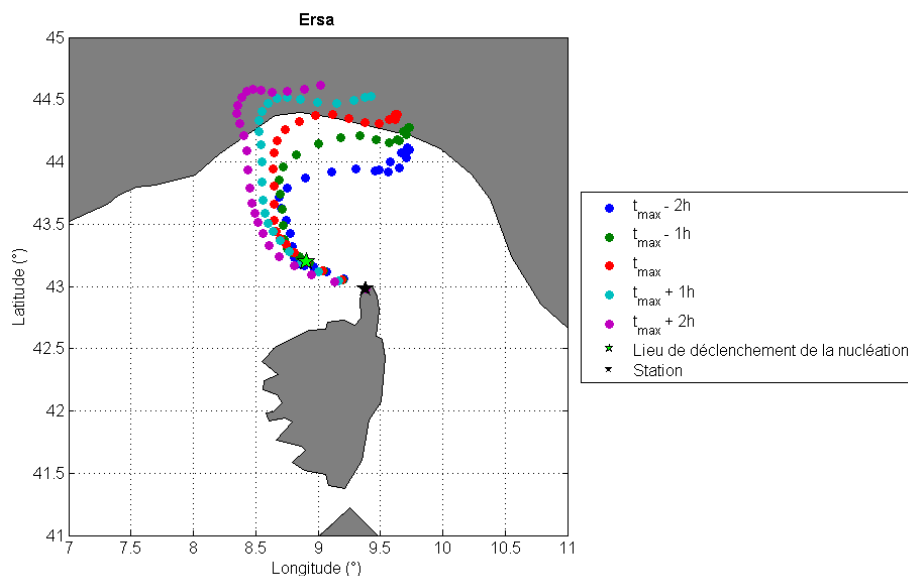


Figure 4-49 Rétro trajectoires des masses d'air échantillonnées à Ersa le 09 Août lors de l'obtention du maximum de la concentration en particules de 20 nm (t_{\max}), 1h et 2h avant, et 1h et 2h après. Le lieu de déclenchement de la nucléation estimé à partir de GR₁₅₋₂₅ et de la rétro trajectoire de la masse d'air échantillonnée à t_{\max} est indiqué sur la carte.

une croissance sur les deux sites à partir de 10h30 mais les diamètres sont globalement plus élevés à Cap Es Pinar, entre 23 et 46 nm contre 19 à 40 nm à Ersa. L'analyse de la contribution relative des modes révèle que sur les deux sites ce sont les Modes 3 et 4 qui apportent les contributions les plus faibles, entre 2 et 22% à Cap Es Pinar, et entre 2 et 14% à Ersa. Le Mode 2 domine la distribution jusqu'à 11h30 à Ersa, avec des contributions comprises entre 49 et 63%; à Cap Es Pinar il domine la distribution jusqu'à 13h30, avec des contributions comprises entre 50 et 60%. C'est ensuite le Mode 1 qui domine sur les deux sites, avec des contributions comprises entre 70 et 79% à Ersa, et entre 51 et 65% à Cap Es Pinar.

Comme pour les deux événements précédents, nous avons estimé le lieu de formation des particules de 20 nm détectées au niveau des deux stations. A Cap Es Pinar, la nucléation semble être initiée à 49 km de la station (Figure 4-48). On observe toutefois que les masses d'air qui arrivent à la station aux alentours de t_{\max} sont très locales, ce qui suggère que la nucléation pourrait éventuellement être déclenchée dans toute la zone à proximité de Majorque où les trajectoires des masses d'air se chevauchent. A Ersa, il apparaît que la nucléation est initiée à 45 km de la station (Figure 4-49). La FNP n'étant pas significativement détectée depuis les canaux les plus faibles du SMPS, il est ici difficile d'émettre des hypothèses quant au positionnement d'une zone plus élargie de déclenchement de la nucléation.

Si le taux de croissance des particules entre 15 et 25 nm est légèrement plus élevé à Ersa qu'à Cap Es Pinar, les taux de formation moyens J_{20} sont en revanche très similaires : $4.83 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ à Ersa et $4.17 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ à Cap Es Pinar. Ainsi, les événements détectés aux deux stations présentent des évolutions temporelles et des caractéristiques similaires.

Bilan

Les études de cas précédentes nous ont permis de montrer que des événements de FNP pouvaient être détectés, avec plus ou moins de décalage temporel, sur deux stations distantes de plusieurs centaines de kilomètres dans le bassin Méditerranéen. De manière similaire à ce que nous avons constaté pour le 1^{er} Août, le fait que ces événements puissent de plus être détectés dans des masses d'air d'origines différentes suggère que la FNP est, pour les deux sites, initiée au dessus de la mer, et dépend plus des conditions « locales » que des conditions rencontrées en amont sur le parcours des masses d'air. Toutefois, au regard de la Figure 4-20 et de l'évolution similaire des deux spectres qui y sont présentés, il semblerait que le déclenchement du processus de nucléation soit également favorisé à grande échelle par des conditions synoptiques propices.

Les zones que nous avons déterminées pour le déclenchement de la nucléation aux deux sites sont restreintes et ne se recouvrent pas. Les estimations que nous avons obtenues sont toutefois des limites basses des valeurs réelles, et on ne dispose pas d'éléments qui pourraient justifier que la FNP soit interrompue entre les deux sites, ce d'autant plus que les données aéroportées étudiées dans la première partie de ce paragraphe suggèrent clairement que la nucléation peut être observée sur des étendues importantes au dessus de la mer. De plus, comme nous l'avons déjà mentionné précédemment, l'évolution des spectres dimensionnels proposés sur la Figure 4-20 montre une dynamique similaire pour les deux sites, suggérant que l'ensemble du bassin Méditerranéen pourrait se trouver sous l'influence de conditions synoptiques favorables au déclenchement du processus de formation de nouvelles particules à échelle régionale.

Il semblerait ainsi que la FNP puisse être initiée au dessus de la mer plus ou moins simultanément sur une large partie du bassin Méditerranéen, à la faveur de conditions synoptiques appropriées, mais avec une dépendance importante aux conditions rencontrées à échelle locales et donc des caractéristiques propres aux différents lieux d'initiation. Le nombre de cas étudiés est toutefois restreint et il faudrait, afin d'obtenir des conclusions plus robustes, pouvoir conduire une analyse similaire sur une période étendue. De plus, afin d'améliorer notre connaissance de l'extension horizontale du processus, il serait intéressant d'inclure dans cette étude les données d'autres stations du bassin impliquées dans CHARMEX, à l'image des stations de Lampedusa et Finokalia. L'élargissement de la base de données, à la fois temporellement et spatialement, pourrait également permettre de mener une étude plus statistique sur l'allure des distributions en taille de particules observées en fonction du lieu de mesure et de l'origine des masses d'air, à l'image des travaux de Tunved et al. (2003), ou plus récemment de Beddows et al. (2014).

Nous avons, au long de ce chapitre, rapporté des observations de nucléation et de FNP à haute altitude qui permettent d'apporter des informations nouvelles sur la fréquence et la variabilité du processus de nucléation avec l'altitude. L'objectif du chapitre suivant est d'apporter des éléments permettant d'améliorer notre compréhension du déroulement des événements de FNP, en termes de processus. Nous nous attacherons en particulier à l'étude de paramètres déterminants, à la fois pour les étapes de nucléation et de croissance. Nous analyserons en premier lieu la charge des embryons formés, avant de nous focaliser sur la nature et la quantité des précurseurs gazeux impliqués dans les différents environnements

rencontrés. Enfin, nous aborderons la question du puits de condensation, qui semble tenir un rôle particulier à haute altitude.

Chapitre 5 Vers une meilleure compréhension du processus de formation de nouvelles particules

Le chapitre précédent a permis de montrer, sinon de confirmer, à travers plusieurs études menées dans des environnements différents que la FNP est un processus fréquent à haute altitude, sur le continent et au dessus de la mer, et qu'il s'étend sur de grandes échelles spatiales. Ce nouveau chapitre a pour objectif, en approfondissant les analyses précédemment introduites, de fournir des éléments qui pourront participer à l'amélioration de notre compréhension du processus. Trois paramètres, qui pourraient avoir des propriétés spécifiques en altitude, et qui semblent être parmi les plus déterminants dans le déroulement de la FNP sont successivement passés au crible : la charge des embryons, l'identité des précurseurs gazeux et l'influence du puits de condensation.

Ainsi, la première partie de ce chapitre repose sur les deux études menées au PDD et s'intéresse au rôle joué par la charge des embryons dans les premières étapes de la FNP. La contribution des embryons neutres (de diamètre inférieur à 2.5 nm), pour la première fois observée en TL, est en particulier analysée.

C'est ensuite l'identité des précurseurs gazeux impliqués dans le processus de FNP qui fait l'objet de la seconde partie. Ce sont successivement le rôle de l'acide sulfurique en TL au PDD, la participation probable des COV à CHC et le rôle de l'iode en atmosphère marine qui sont discutés.

Enfin, pour clore ce chapitre, la question de l'influence du puits de condensation sur la FNP est finalement abordée, avec en préambule une analyse des variations de ce puits en fonction de l'altitude.

I. Influence de la charge des embryons dans le processus de FNP

I.1. Rôle déterminant des ions positifs au PDD

Les résultats présentés dans ce paragraphe constituent la suite de l'étude introduite dans le paragraphe I.1 du Chapitre 4 de ce manuscrit et publiée dans la revue *Atmospheric Chemistry and Physics* sous la référence « Long-term observations of cluster ion concentration, sources and sinks in clear sky conditions at the high altitude site of the puy de Dôme, France » (Rose et al., 2013). Au vu de la fréquence accrue de nucléation en altitude, l'objectif était de déterminer si les ions, plus concentrés en altitude, avaient un rôle dans ces événements, et quelles étaient leurs caractéristiques, sources et puits dans ce type d'environnement.

I.1.a. Concentration et taille des embryons chargés

Avant de procéder à l'étude des propriétés des embryons, un contrôle qualité a été effectué sur les mesures afin de filtrer les données pour lesquelles les concentrations en embryons présentaient des valeurs incohérentes. De plus, afin de s'affranchir du puits important que représente le nuage vis-à-vis des embryons (Lihavainen et al., 2007 ; Venzac et al., 2007), les passages nuageux ont été filtrés pour la suite de cette étude. 842 jours ont ainsi été analysés, répartis de la manière suivante selon les saisons : 175 en hiver, 230 au printemps, 248 en été et 189 en automne.

La Figure 5-1 représente les variations mensuelles des concentrations médianes en embryons positifs et négatifs de diamètre compris entre 0.8 et 1.9 nm. On remarque en premier lieu la présence permanente des embryons chargés au PDD, avec des concentrations typiquement comprises entre 200 et 600 cm⁻³. Il apparaît également que les concentrations mensuelles des deux polarités suivent des variations similaires, avec des valeurs globalement plus faibles en fin d'hiver et au début du printemps par rapport au reste de l'année. La

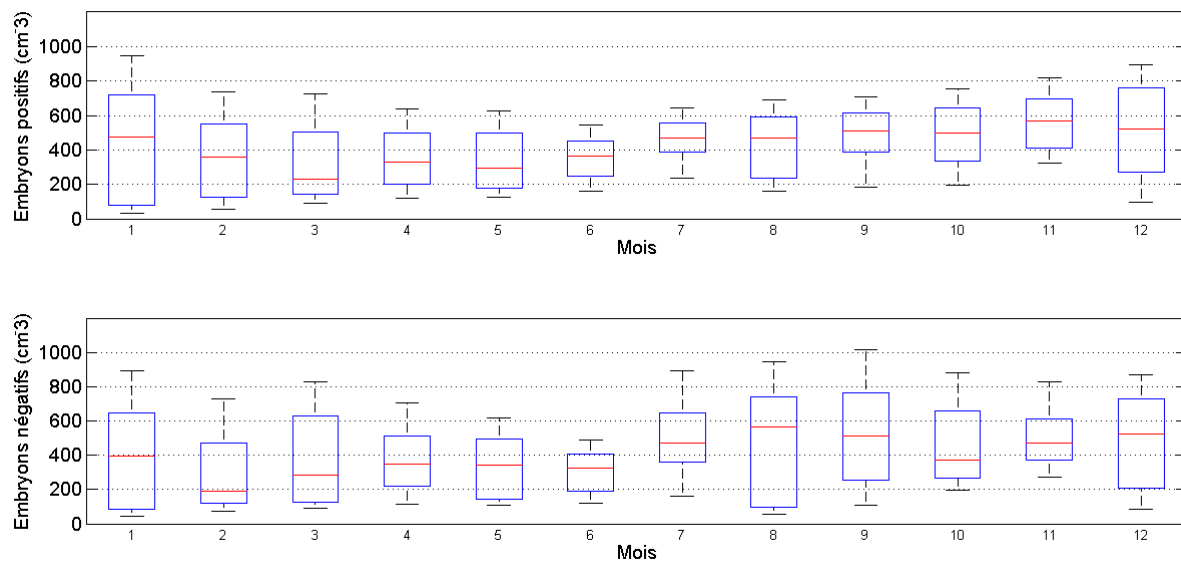


Figure 5-1 Variations mensuelles de la concentration en embryons chargés (0.8 - 1.9 nm). La ligne rouge représente la médiane mensuelle, les extrémités inférieure et supérieure du rectangle bleu représentent le 1^{er} et le 3^{ème} quartile, respectivement, et les extrémités des lignes noires représentent le 10^{ème} et le 90^{ème} percentile.

présence continue des embryons chargés n'est pas spécifique au PDD et a déjà été rapportée dans la littérature pour des environnements variés (Hirsikko et al., 2011), depuis la haute altitude (Boulon et al., 2010) aux stations côtières (Komppula et al., 2007 ; Vana et al., 2008), en passant par des stations continentales de basse altitude (Kulmala and Kerminen, 2008 ; Manninen et al., 2009). Les variations mensuelles de la concentration en embryons observées au PDD sont en outre similaires à celles décrites par Boulon et al. (2010) au Jungfraujoch. Ces variations diffèrent par contre de celles observées à Hyytiälä où l'on distingue deux maxima en Août et Octobre et deux minima en Février et Juillet (Hirsikko et al., 2005).

Une comparaison plus approfondie des deux polarités révèle que les embryons négatifs présentent des concentrations plus dispersées, et en général légèrement supérieures à celles des embryons positifs. Ce constat confirme les résultats de l'étude menée par Venzac et al. (2007) au PDD et est en accord avec les observations rapportées pour d'autres sites (Vana et al., 2006 ; Komppula et al., 2007 ; Vana et al., 2008). Ces observations vont toutefois à l'encontre des conséquences attendues de l'effet d'électrode atmosphérique. Cet effet prévoit que par temps calme, des concentrations en embryons positifs supérieures devraient être détectées depuis le sol jusqu'à quelques mètres de haut à cause de la charge négative de la Terre (Hoppel et al., 1986). Au PDD, on peut supposer que ce sont les vents verticaux et horizontaux, souvent observés, qui créent une turbulence entraînant le mélange de la masse d'air et la suppression des effets du champ électrique.

Lorsque l'on considère séparément les jours présentant un événement de FNP de ceux n'en présentant pas (d'après le classement du paragraphe I.1, Chapitre 4 de ce manuscrit), on observe que les différences de concentration entre les deux polarités sont réduites les jours d'évènement. En effet, la valeur médiane du rapport des concentrations en embryons positifs sur celles des embryons négatifs est de 0.91 les jours sans évènement et

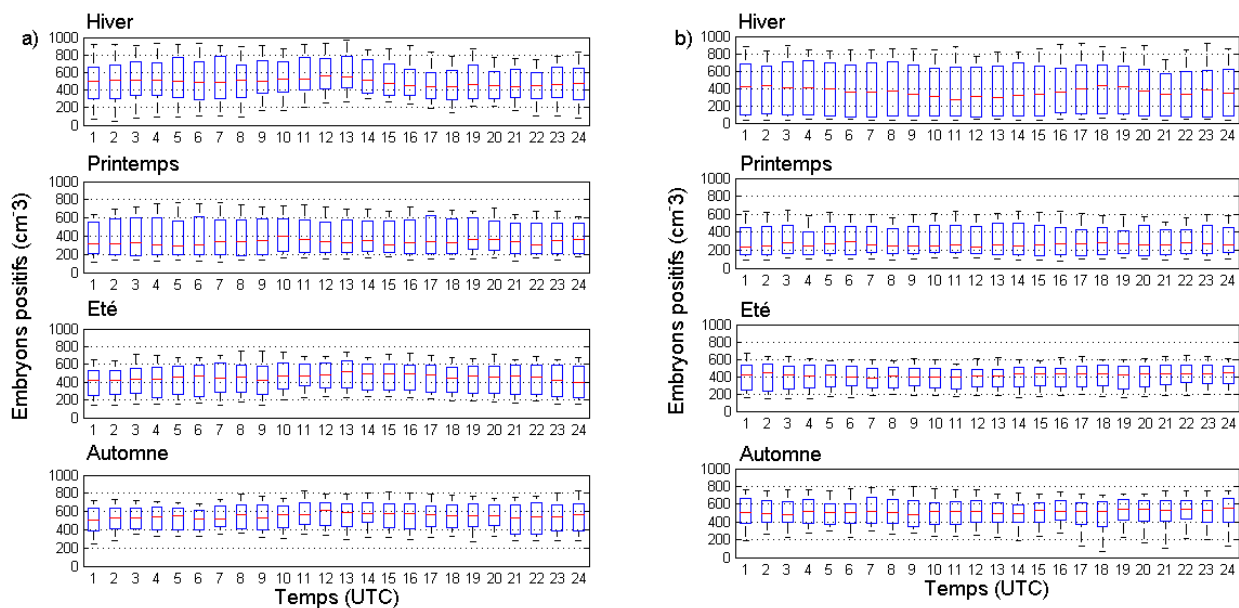


Figure 5-2 Variation journalière de la concentration en embryons positifs selon la saison pour les jours a) avec événement de FNP et b) sans événement. La ligne rouge représente la médiane mensuelle, les extrémités inférieure et supérieure du rectangle bleu représentent le 1^{er} et le 3^{ème} quartile, respectivement, et les extrémités des lignes noires représentent le 10^{ème} et le 90^{ème} percentile.

atteint 0.96 les jours de FNP.

Afin de mener plus loin la comparaison entre les jours avec et sans évènement, la Figure 5-2 représente la variation journalière de la concentration en embryons positifs en fonction des saisons et séparément pour les jours avec et sans évènement. Il apparaît que les jours sans évènement, et ce quelle que soit la saison, on ne distingue aucune variation journalière marquée de la concentration en embryons positifs. Au contraire, les jours pour lesquels on détecte un évènement de FNP semblent présenter un maximum de concentration autour de 12:00 UTC, suggérant une augmentation de la concentration éventuellement liée à l'occurrence du processus de FNP.

Afin d'évaluer si les concentrations en embryons positifs obtenues les jours avec et sans évènement présentent des différences statistiquement significatives, le test U des médianes de Mann - Whitney a été appliqué aux deux ensembles de concentrations. Le résultat de ce test, présenté Figure 5-3, révèle que, pour toutes les saisons, l'hypothèse nulle selon laquelle les deux ensembles présentent des médianes différentes ne peut être rejetée avec un seuil de 5% sur la plage horaire 10h00-16h00. Cela confirme donc que les jours d'évènement, la concentration en embryons positifs est significativement plus élevée que les jours sans évènement entre 10h00 et 16h00, et pour une période horaire encore plus élargie en hiver et au printemps. Les différences les plus significatives sont observées en hiver entre 10h00 et 16h00, avec des concentrations multipliées par des facteurs compris entre 1.24 et 1.92 les jours d'évènements. C'est au contraire en automne que l'on obtient les différences les plus faibles, avec des concentrations multipliées par des facteurs de l'ordre de 1.08-1.20 les jours d'évènement.

Une analyse similaire réalisée sur la concentration en embryons négatifs révèle qu'il est délicat de distinguer une variation journalière marquée de la concentration, et ce quelle que soit la saison et le type de jour, avec ou sans évènement de FNP. De plus, après application du test de Mann-Whitney, des différences significatives de la concentration entre les jours avec et sans évènement ne sont visibles qu'en hiver et au printemps sur toute la journée (Figure 5-4), ce qui suggère que ces différences pourraient ne pas être liées à l'occurrence du processus de FNP.

L'observation d'une augmentation de la concentration en embryons les jours d'évènements a déjà été rapportée dans la littérature, que ce soit à haute altitude au

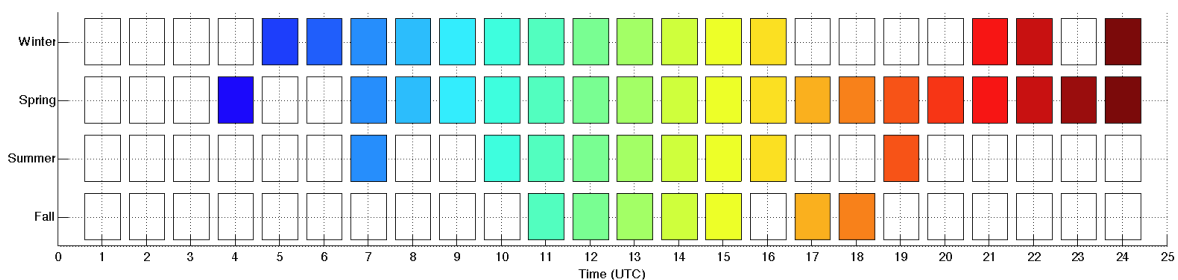


Figure 5-3 Résultat du test de Mann - Whitney appliqué aux concentrations en embryons positifs mesurées les jours avec et sans évènement de FNP séparément pour chaque saison. Les carrés sont coloriés lorsque pour l'heure correspondante l'hypothèse nulle d'échantillons présentant des médianes différentes ne peut être rejetée avec un seuil de 5%.

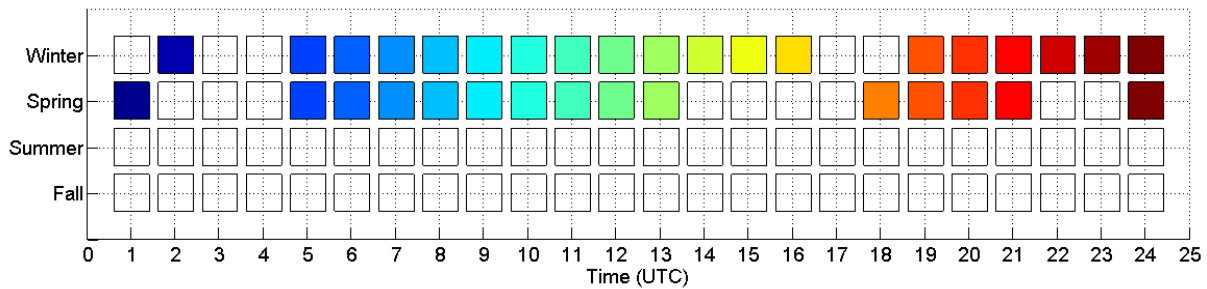


Figure 5-4 Résultat du test de Mann – Whitney appliqué aux concentrations en embryons négatifs mesurées les jours avec et sans événement de FNP séparément pour chaque saison. Les carrés sont coloriés lorsque pour l’heure correspondante l’hypothèse nulle d’échantillons présentant des médianes différentes ne peut être rejetée avec un seuil de 5%.

Jungfraujoch avec des concentrations multipliées par 1.5 entre 09h00 et 12h00 UTC (Boulon et al., 2010), ou à basse altitude à Hyytiälä (Hörrak et al., 2008). Toutefois, contrairement à ce qui est observé au PDD, les deux études citées précédemment ne mentionnent pas de comportement spécifique pour l’une ou l’autre des polarités. La variation journalière de la concentration en embryons avec un minimum stable durant la nuit et un maximum aux alentours de midi observée au PDD a également été décrite au Jungfraujoch (Boulon et al., 2010) et semble être caractéristique des sites de haute altitude. Elle s’oppose à la variation présentant un maximum de nuit rapportée pour plusieurs sites de basse altitude (Hörrak et al., 2003 ; Hörrak et al., 2008 ; Yli-Juuti et al., 2009). Pour ces sites de basse altitude, il semblerait que la concentration en embryons suive une variation journalière similaire à celle de la concentration en radon (qui est une source d’embryons chargés, plus de détails dans le paragraphe suivant) : on observe en effet une accumulation fréquente du radon près du sol durant la nuit, favorisée par de faibles vents et par une hauteur de couche de mélange faible qui « emprisonne » les composés émis par la surface. Au contraire, pour les sites d’altitude, l’intensité des émissions de surface, incluant le radon, est plus forte en journée sous l’influence de vents catabatiques ou lorsque la CLA atteint l’altitude du site de mesure par des phénomènes de convection.

Si les caractéristiques concernant la concentration en embryons positifs relevées au PDD semblent être communes à d’autres sites, en particulier d’altitude, la dissimilarité observée entre les variations journalières des concentrations en embryons des deux polarités n’a, semble-t-il, pas été observée ailleurs de manière aussi significative (ex : Yli-Juuti et al., 2009). Ces différences observées au PDD, en particulier en été et en automne, pourraient indiquer des implications différentes des embryons dans le processus de FNP selon leur polarité.

Afin d’étudier les variations du diamètre des embryons, une distribution log-normale a été ajustée à chaque médiane horaire de la distribution en taille des embryons. Le diamètre du mode (d_+ , pour les embryons positifs, d_- pour les négatifs) correspond à la valeur du paramètre μ de la loi log-normale. La Figure 5-5 présente la variation journalière de d_+ séparément pour chaque saison et pour les jours avec et sans événement de FNP. Il n’apparaît pas de différence majeure entre les saisons mais on observe par contre une variation journalière de d_+ les jours d’évènement avec un maximum en milieu de journée qui n’est pas visible les jours sans événement. Cette observation est confirmée par l’application

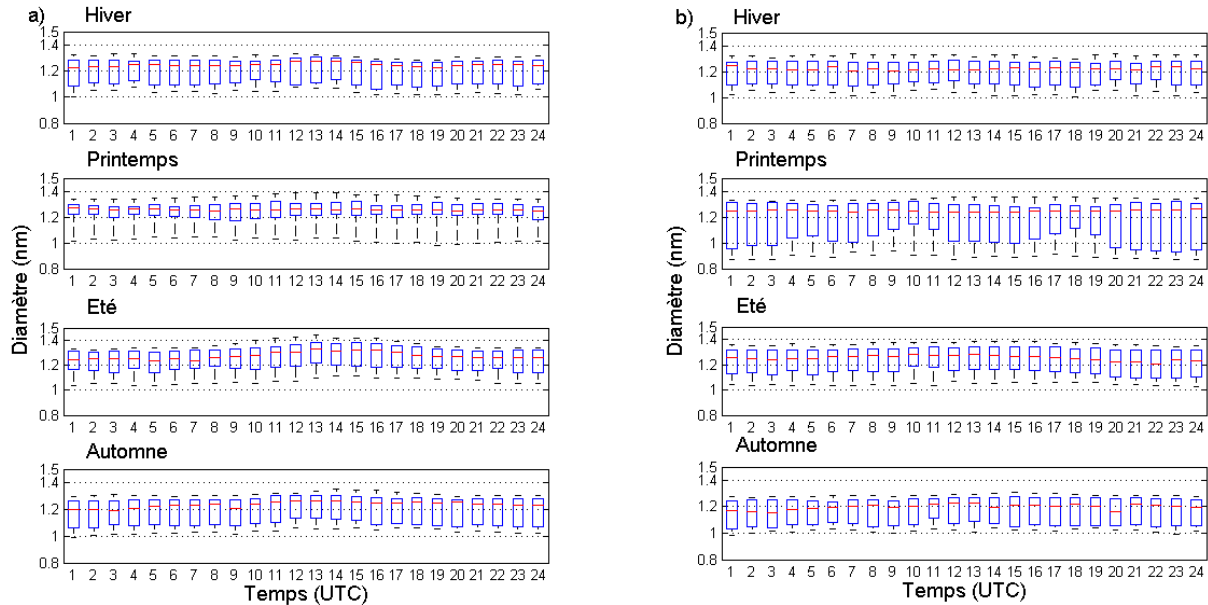


Figure 5-5 Variation journalière du diamètre du mode des embryons positifs selon la saison pour les jours a) avec évènement de FNP et b) sans évènement. La ligne rouge représente la médiane mensuelle, les extrémités inférieure et supérieure du rectangle bleu représentent le 1^{er} et le 3^{ème} quartile, respectivement, et les extrémités des lignes noires représentent le 10^{ème} et le 90^{ème} percentile.

du test des médianes de Mann – Whitney (Figure 5-6), qui révèle que le diamètre du mode des embryons positifs est significativement augmenté en milieu de journée (au moins entre 12h00 et 14h00 pour toutes les saisons) les jours présentant un évènement de FNP.

La figure présentant les variations de d_- n'est pas présentée ici mais il apparait que les valeurs de d_- sont typiquement comprises entre 0.9 et 1.1 nm, et sont en moyenne inférieures aux valeurs de d_+ , comprises entre 1.2 et 1.3 nm. Les embryons négatifs semblent présenter des diamètres légèrement plus faibles en hiver et au printemps par rapport aux deux autres saisons, et ce en particulier les jours sans évènement. Il est possible de distinguer une variation journalière marquée de d_- uniquement les jours d'évènement en été, avec un maximum obtenu aux alentours de 12 :00. L'application du test de Mann – Whitney confirme les différences de diamètre observées en été et suggère également qu'il existe des différences de diamètres significatives entre les jours avec et sans évènement en hiver et au printemps (Figure 5-7). Cependant, pour ces deux dernières saisons, les différences sont observées sur des périodes restreintes qui ne coïncident pas forcément avec les heures de FNP, ce qui

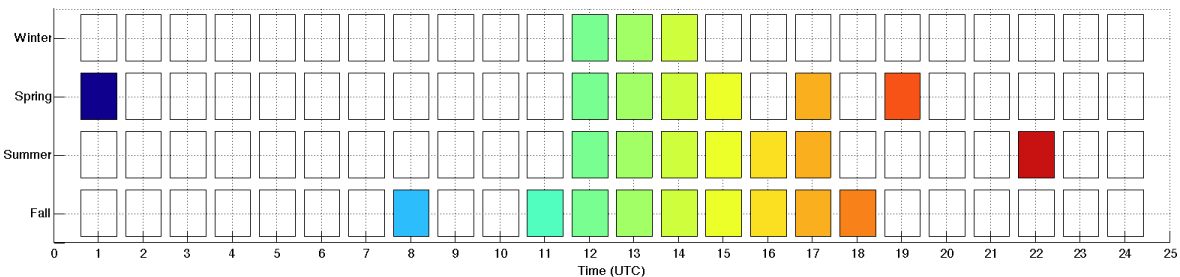


Figure 5-6 Résultat du test de Mann – Whitney appliqué aux diamètres du mode des embryons positifs obtenus les jours avec et sans évènement de FNP séparément pour chaque saison. Les carrés sont coloriés lorsque pour l'heure correspondante l'hypothèse nulle d'échantillons présentant des médianes différentes ne peut être rejetée avec un seuil de 5%.

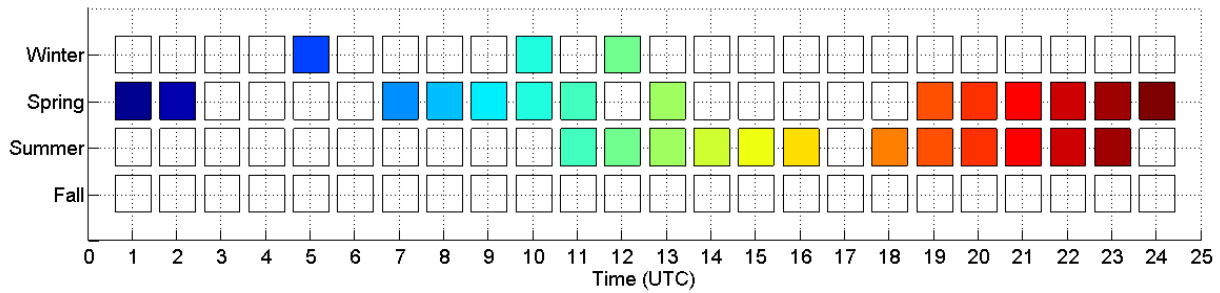


Figure 5-7 Résultat du test de Mann – Whitney appliqué aux diamètres du mode des embryons négatifs obtenus les jours avec et sans évènement de FNP séparément pour chaque saison. Les carrés sont coloriés lorsque pour l'heure correspondante l'hypothèse nulle d'échantillons présentant des médianes différentes ne peut être rejetée avec un seuil de 5%.

suggère que le lien entre l'augmentation du diamètre des embryons négatifs et le processus de FNP doit être faible, alors qu'il pourrait potentiellement être plus élevé dans le cas des embryons positifs.

Des diamètres d'embryons similaires (1.1 – 1.3 nm) ont été observés par Manninen et al. (2009) à Hyytiälä, avec là aussi une tendance pour les embryons négatifs à être plus petits que les positifs. De même, l'augmentation du diamètre des embryons (et de leur concentration) consécutive au déroulement du processus de FNP les jours d'évènement a été rapportée par Boulon et al. (2010) au Jungfraujoch. Par contre, le fait qu'au PDD ce soit les propriétés (concentration et taille) des embryons positifs qui montrent le plus de différences entre les jours avec et sans évènement semble plutôt inhabituel. En effet, ces observations suggèrent que les embryons positifs pourraient être impliqués de manière plus significative que les négatifs dans le processus de FNP et s'opposent donc à une tendance observée dans la littérature. En effet, plusieurs études affirment que les embryons négatifs seraient souvent préférés aux embryons positifs dans le processus de FNP (ex : Wilhelm et al., 2004 ; Laakso et al., 2007 ; Enghoff and Svensmark, 2008). On rappellera toutefois que la littérature propose également des études dont les résultats ne semblent pas mettre pas en avant d'implications inégales des deux polarités dans le processus de FNP (Hörrak et al., 2008; Boulon et al., 2010). Il semblerait ainsi que ce ne soit pas la polarité des embryons en elle-même qui influence la FNP, mais plutôt une polarité dans un environnement donné.

Afin d'essayer de mieux interpréter les variations des propriétés des embryons positifs observées entre les jours avec et sans évènement, une étude des sources de ces embryons a été menée par deux méthodes différentes. La première méthode consiste à calculer l'intensité des sources à partir des puits connus en utilisant une équation d'équilibre appliquée à la concentration des embryons. La seconde méthode consiste en une mesure plus directe des sources identifiées comme telles. Les résultats de l'application de ces deux méthodes sont présentés dans les deux paragraphes suivants.

1.1.b. Calcul du taux d'ionisation des embryons positifs à partir de l'équation d'équilibre de la concentration en embryons

Une version initiale de l'équation qui décrit les variations de la concentration en embryons chargés en fonction des puits et des sources est proposée dans Israël (1970), mais c'est une version simplifiée issue des travaux de Hoppel et al. (1986) qui a été utilisée ici:

$$\frac{dn_+}{dt} = Q_+ - \alpha n_+ n_- - \beta_{eff} N_{tot} n_+ \quad 5-1$$

Où n_+ et n_- sont les concentrations en embryons positifs et négatifs, respectivement, Q_+ est le taux d'ionisation, c'est-à-dire la source des embryons positifs, exprimée en paires d'ions par seconde, α est le coefficient de recombinaison des embryons chargés entre eux (ici égal à $1.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$, d'après Hoppel et al., 1986), β_{eff} est le coefficient d'attachement des embryons chargés sur les particules préexistantes et N_{tot} est la concentration totale en particules préexistantes. Lorsque la concentration en embryon est à l'équilibre, l'équation 5-1 permet d'obtenir la valeur du taux d'ionisation selon:

$$Q_+ = \alpha n_+ n_- + \beta_{eff} N_{tot} n_+ \quad 5-2$$

Le second membre de l'équation précédente fait apparaître deux termes de puits. Le premier, αn_- , représente la recombinaison des embryons chargés entre eux. Le second, $\beta_{eff} N_{tot}$, sera noté S_a dans la suite de ce manuscrit, et représente la coagulation des embryons chargés sur des particules préexistantes. S_a est calculé suivant l'équation 5-3 issue des travaux de Tammet (1991) et Hörrak et al. (2008) :

$$S_a = \beta_{eff} N_{tot} = \int_{d_p} \sqrt{\frac{d_p - 1nm}{d_p + 5nm}} \frac{d_p}{40nm} 10^{-6} N(d_p) dd_p \quad 5-3$$

Où d_p est le diamètre des particules en nanomètre et $N(d_p)$ est la concentration en particules de diamètre d_p .

Dans cette étude, S_a a été calculé à partir des concentrations en particules mesurées par le SMPS. La croissance hygroscopique des particules ayant une influence importante sur la valeur du puits qui leur est associé (Hörrak et al., 2008), les distributions en tailles mesurées par le SMPS correspondant à des diamètres « secs » ont été corrigées pour prendre en compte la croissance hygroscopique des particules avec l'humidité ambiante. La paramétrisation utilisée, issue des travaux de Zhou et al. (2001) est présentée dans la quatrième partie du Chapitre 3 de ce manuscrit.

Le Tableau 5-1 présente, séparément pour chaque saison et pour les jours avec et sans évènement de FNP, les valeurs des médianes et quartiles du taux d'ionisation des embryons positifs Q_+ , des puits S_a et αn_- ainsi que de la fraction du puits total représenté par la recombinaison des embryons chargés entre eux. Considérant l'ensemble des mesures, les valeurs médianes de S_a varient entre 1.4×10^{-3} et $10.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, les valeurs les plus faibles étant obtenues durant les saisons les plus froides (automne et hiver) et les plus élevées durant les saisons les plus chaudes (printemps et été). Cette variation saisonnière peut, au moins partiellement, être expliquée par des hauteurs de CLA plus élevées durant les saisons chaudes, entraînant des apports en particules préexistantes plus importants, et par conséquent une augmentation du puits. Si l'on se base sur les valeurs rapportées dans le Tableau 5-1, S_a semble présenter des valeurs similaires les jours avec et sans évènement de

Tableau 5-1 Statistiques saisonnières sur les différents termes apparaissant dans l'équation régissant l'évolution de la concentration en embryons chargés ; la dernière ligne du tableau représente la fraction du puits total qui est due à la recombinaison des embryons chargés. Toutes les valeurs ont été calculées à partir de médianes horaires et pour des humidités relatives inférieures à 90%.

Hiver						
	Jours avec évènement de FNP			Jours sans évènement		
	Médiane	1 ^{er} quart.	3 ^{ème} quart.	Médiane	1 ^{er} quart.	3 ^{ème} quart.
$S_a, 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	1.9	1.0	3.6	1.4	0.7	3.4
$\alpha n_-, 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	0.86	0.48	1.1	0.86	0.42	1.2
$Q_+, \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$	1.58	1.07	2.63	1.61	1.01	2.39
$\alpha n_- / (\alpha n_- + S_a)$	29%	15%	50%	30%	13%	56%
Printemps						
	Jours avec évènement de FNP			Jours sans évènement		
	Médiane	1 ^{er} quart.	Médiane	1 ^{er} quart.	Médiane	1 ^{er} quart.
$S_a, 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	8.6	5.1	12.9	10.6	6.2	15.9
$\alpha n_-, 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	0.70	0.49	0.95	0.57	0.34	0.81
$Q_+, \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$	2.58	1.24	4.82	2.83	1.38	4.31
$\alpha n_- / (\alpha n_- + S_a)$	5.9%	2.6%	11%	3.5%	1.9%	7.6%
Eté						
	Jours avec évènement de FNP			Jours sans évènement		
	Médiane	1 ^{er} quart.	Médiane	1 ^{er} quart.	Médiane	1 ^{er} quart.
$S_a, 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	7.8	4.7	10.3	9.9	6.8	13.9
$\alpha n_-, 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	0.76	0.53	1.1	0.70	0.52	0.97
$Q_+, \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$	3.90	2.30	4.82	4.61	3.03	6.40
$\alpha n_- / (\alpha n_- + S_a)$	5.8%	3.3%	9.8%	5.8%	3.3%	8.8%

Automne						
	Jours avec évènement de FNP			Jours sans évènement		
	Médiane	1 ^{er} quart.	Médiane	1 ^{er} quart.	Médiane	1 ^{er} quart.
$S_a, 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	6.1	3.0	9.6	6.1	2.9	9.7
$an_-, 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	0.71	0.44	1.1	0.75	0.48	1.2
$Q_+, \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$	3.48	1.98	6.01	3.64	2.19	5.53
$an_- / (an_- + S_a)$	10%	5.1%	20%	11%	6.2%	22%

FNP durant les saisons froides mais semble être plus élevé les jours avec évènement durant les saisons chaudes, avec une médiane multipliée par 1.25 les jours d'évènement par rapport aux jours sans évènement. Toutefois, le test des médianes de Mann – Whitney révèle qu'il n'existe aucune différence significative entre les valeurs de S_a obtenues les jours avec et sans évènement de FNP, et ce quelle que soit la saison. Ce résultat signifie donc que ça n'est pas le puits associé aux particules préexistantes qui est responsable des variations de la concentration en embryons positifs observées entre les jours avec et sans évènement.

Le puits total est en général largement dominé par S_a mais la recombinaison des embryons chargés peut représenter jusqu'à 29% (en médiane) du puits les jours d'évènement en hiver. Durant les saisons chaudes, la contribution de la recombinaison des embryons chargés au puits total n'est en moyenne que de 6%. Ces fractions sont en accord avec les valeurs rapportées par Tammet (1991) pour des sites continentaux.

Concernant le taux d'ionisation, ou la source d'ions, calculée à partir de l'équation 5-2, il apparaît, en considérant l'ensemble des mesures, que Q_+ présente des médianes saisonnières comprises entre 1.58 et 3.90 $\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, avec des valeurs globalement plus faibles en hiver et au printemps qu'en été et en automne. Ces valeurs sont comparables aux valeurs rapportées dans la littérature pour différents sites de basse altitude : 3 $\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ à Utö (Suède) et 2.6 $\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ à Tahkuse (Estonie) au printemps (Komppula et al., 2007), 2.63 $\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ au printemps (Laakso et al., 2004) et 3.38 $\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ sur la période Mars – Décembre 2008 (Schobesberger et al., 2009) à Hyytiälä. Les médianes du taux d'ionisation présentées dans le Tableau 5-1 pour le PDD semblent similaires les jours avec et sans évènement de FNP pour toutes les saisons sauf l'été, qui montre un taux d'ionisation médian multiplié par 1.18 les jours sans évènement. Cette seule différence, d'ailleurs confirmée par l'utilisation du test de Mann – Whitney, ne permet toutefois pas d'apporter une explication aux variations de concentrations en embryons observées sur l'ensemble des saisons.

Ainsi, cette première analyse des sources et des puits des embryons positifs basée sur l'utilisation de l'équation décrivant l'évolution de la concentration en embryons ne permet pas de mettre en évidence de différences significatives des sources et puits entre les jours avec et sans évènement qui pourraient expliquer l'augmentation de la concentration en

embryons positifs les jours d'évènement de FNP. Plusieurs études rapportent toutefois qu'il peut exister des différences importantes entre le taux d'ionisation tel que nous l'avons calculé précédemment et le taux d'ionisation calculé à partir des sources identifiées pour les embryons (Laakso et al., 2004 ; Franchin, 2009 ; Schobesberger et al., 2009). C'est pourquoi le paragraphe suivant est consacré au calcul du taux d'ionisation à partir de la mesure des sources d'embryons.

1.1.c. Calcul du taux d'ionisation des embryons positifs à partir de la mesure des sources identifiées

Les principales sources d'embryons chargés identifiées dans l'atmosphère sont des radionucléides, principalement le radon ^{222}Rn , le rayonnement cosmique et le rayonnement gamma provenant du sol, tous deux regroupés sous l'appellation de « rayonnement externe ». Le rayonnement externe présente des variations saisonnières alors que la concentration en ^{222}Rn présente des variations visibles à l'échelle de la journée.

La concentration en ^{222}Rn est mesurée en continu au PDD selon la méthode de dépôt actif. Cette méthode consiste en la mesure des produits de désintégration du ^{222}Rn (^{218}Po , ^{214}Bi , ^{214}Po) qui sont absorbés à la surface des particules d'aérosol. Une description plus détaillée en est donnée par Polian et al. (1986) et Biraud et al. (2000). Au PDD, la concentration en ^{222}Rn est caractérisée par des moyennes mensuelles faibles en hiver, inférieures à 1 Bq m^{-3} , et des valeurs plus élevées pour les autres saisons, typiquement comprises entre 1 et 2.5 Bq m^{-3} . Les faibles valeurs observées en hiver sont représentatives des conditions de TL plus fréquemment rencontrées durant cette saison. La concentration en ^{222}Rn présente également une variation journalière marquée par une augmentation entre 08h00 et 10h00 pour toutes les saisons, à l'exception de l'hiver (Lopez, 2012). Cette augmentation de concentration coïncide avec l'augmentation de la hauteur de couche limite et a précédemment été observée à la station d'altitude du Schauinsland (Allemagne, Schmidt et al., 1996). Le calcul du taux d'ionisation dû au radon a été calculé à partir de la concentration en ^{222}Rn mesurée et en utilisant le schéma (deux alpha, 3 betas) et les énergies de désintégration proposées par Zhang et al. (2011). Les calculs ont été faits sous l'hypothèse que 1) le ^{222}Rn est en équilibre avec ses descendants de courte durée de vie et 2) 34 eV sont nécessaires pour la production d'une paire d'embryons chargés.

N'ayant pas de mesure de rayonnement externe pour le PDD, nous avons utilisé les moyennes saisonnières obtenues à la station du BEO située en Bulgarie sur le mont Moussalain Rila à 2925 m d'altitude. Au BEO, l'intensité du rayonnement externe est plus faible en hiver et au printemps, principalement à cause de l'humidité et de la couverture neigeuse qui affectent en particulier le rayonnement gamma issu du sol (Mishev and Hristova, 2011). Ces observations sont en accord avec les variations saisonnières observées à des stations de basse altitude (Hirsikko et al., 2007b ; Franchin, 2009). Afin de calculer le taux d'ionisation à partir des mesures de rayonnement externe, nous avons fixé la valeur de la densité de l'air à 1.29 kg m^{-3} et nous avons de nouveau fait l'hypothèse que 34 eV sont nécessaires pour la production d'une paire d'embryons chargés.

Les contributions saisonnières du rayonnement externe au taux d'ionisation global que nous avons finalement obtenues sont de 10.09, 9.74, 11.76 et $11.14 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, en hiver, au

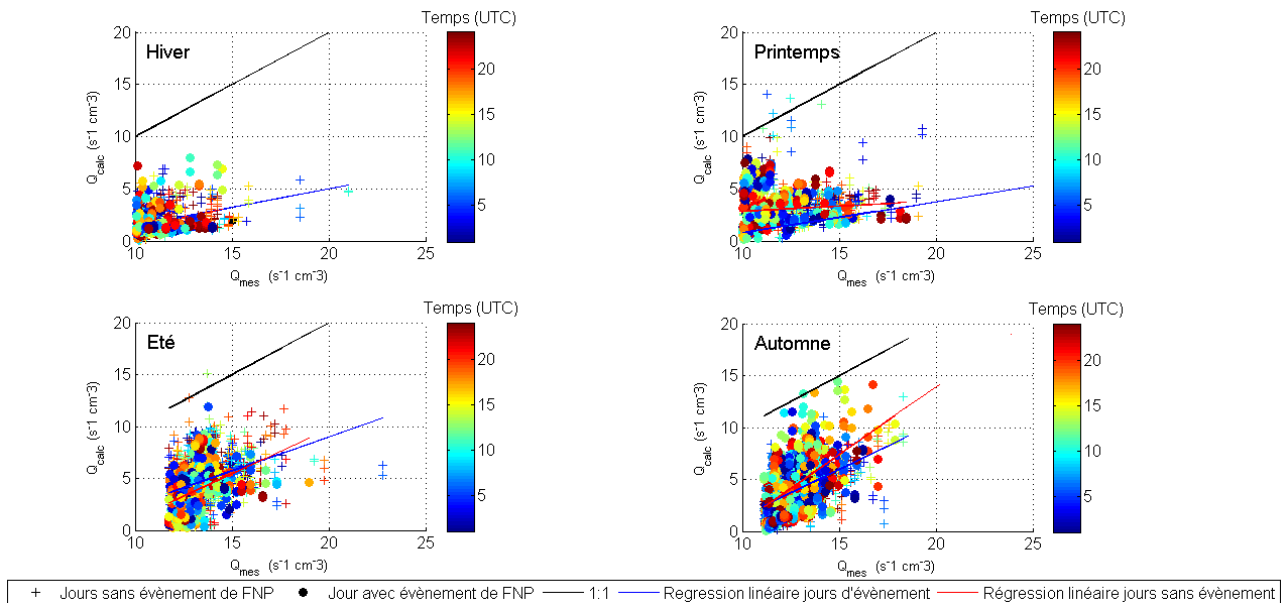


Figure 5-8 Taux d'ionisation des embryons positifs dérivé de l'équation régissant l'évolution de la concentration en embryons positifs (Q_{calc}) en fonction du taux d'ionisation calculé à partir de la concentration en ^{222}Rn et du rayonnement externe (Q_{mes}). Différents symboles sont utilisés pour les jours avec et sans évènement de FNP et la couleur des marqueurs correspond à l'heure de la mesure.

printemps, en été et en automne, respectivement. Ces valeurs sont significativement supérieures aux taux d'ionisation calculés à partir de la concentration en ^{222}Rn dont les valeurs sont comprises entre 0.94 et 1.57 $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ pour les différentes saisons. Un taux d'ionisation médian comparable au taux total calculé pour le PDD, a été obtenu à Hyytiälä par Franchin (2009) sur la période Mars 2000 – Juillet 2007, de l'ordre de 10.12 $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$, avec une contribution du radon au taux d'ionisation total comprise entre 4 et 18%.

Les taux d'ionisation dérivés du rayonnement externe ayant été pris constants à l'échelle de la saison, seule la contribution du radon reste éventuellement susceptible d'expliquer l'augmentation de la concentration en embryons positifs observée les jours d'évènement de FNP. Or il apparaît que le taux d'ionisation calculé à partir de la concentration en ^{222}Rn ne présente pas de différences marquées entre les jours avec et sans évènement de FNP, à l'exception de la plage horaire 08h00 – 18h00 en été (confirmé par le test de Mann – Whitney). Toutefois, les taux d'ionisation les plus élevés sont dans ce cas obtenus les jours ne présentant pas d'évènement de FNP. Il semblerait ainsi que le radon, seule source identifiée à priori susceptible de pouvoir justifier les variations de la concentration en embryons observées d'un jour à l'autre, ne montre pas les variations attendues.

1.1.d. Bilan de l'étude

Les deux analyses précédentes révèlent que ni le taux d'ionisation dérivé de l'équation décrivant les variations de la concentration en embryons chargés, ni le taux d'ionisation calculé directement à partir des sources d'embryons chargés identifiées ne parviennent à expliquer l'augmentation de la concentration en embryons positifs observée les jours de FNP. Il est ainsi probable qu'il existe une source d'embryons supplémentaire les jours de FNP 1) qui n'a donc pas été prise en compte dans les sources identifiées et 2) qui

conduit à un déséquilibre entre sources et puits les jours de FNP, rendant obsolète la formulation de l'hypothèse d'équilibre quasi-stationnaire et l'utilisation de l'équation 5-2.

Il ressort également des deux analyses précédentes que les taux d'ionisation calculés par les deux méthodes présentent des différences importantes, comme précédemment rapporté par Franchin (2009) et Schobesberger et al. (2009). Il apparaît sur la Figure 5-8 que le taux d'ionisation dérivé de la mesure « directe » des sources (Q_{mes}) est presque toujours supérieur au taux d'ionisation obtenu à partir des puits (Q_{calc}), ce indépendamment de la saison, de l'heure et de l'occurrence ou non d'un événement de FNP. Sur l'ensemble des points, la différence $Q_{\text{mes}} - Q_{\text{calc}}$ est de l'ordre de $8.90 \pm 2.07 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Si l'on suppose que Q_{mes} est correctement évalué, au moins pour les jours sans événement de FNP, cela signifie que l'on oublie systématiquement un puits dans les équations 5-1 et 5-2. Laakso et al. (2004) suggère que la végétation pourrait représenter une surface de dépôt, et donc un puits, non négligeable pour les embryons ; toutefois, la station du PDD étant principalement entourée d'arbres à feuilles caduques, un tel puits ne serait présent qu'au printemps et en été et ne permettrait pas d'expliquer les différences observées durant les autres saisons. Une autre explication potentielle provient des travaux de Franchin (2009) qui suggère qu'il faudrait éventuellement élargir la gamme de taille des embryons considérés dans les équations 5-1 et 5-2 afin de retrouver des taux d'ionisation similaires à ceux dérivés de la mesure des sources. Le principal argument à cela réside dans le fait que le processus d'ionisation peut toucher des particules de taille supérieure à celle des embryons considérés.

Nous avons montré dans ce premier paragraphe que le rôle joué par les embryons chargés dans le processus de FNP est inégal et dépend de la polarité des embryons. Le paragraphe suivant se propose, afin de compléter l'étude précédente, de décrire le comportement des embryons neutres dans le cadre du processus de FNP observée en TL au PDD.

1.2. Contribution majeure des embryons neutres dans la FNP observée en troposphère libre au PDD

Les résultats présentés dans ce paragraphe constituent la suite de l'étude introduite au paragraphe I.2 du Chapitre 4 de ce manuscrit portant sur la détection et l'analyse d'événements de FNP en TL au PDD.

1.2.a. Concentrations en embryons

La Figure 5-9 présente la variation journalière médiane de la concentration totale en embryons de diamètre compris entre 1 et 2.5 nm mesurée par le PSM et de la concentration en embryons chargés de même diamètres mesurés par le NAIS. Le Tableau 5-2 présente les valeurs statistiques de la concentration totale en embryons (N_{tot}), de la concentration en embryons chargés (N_{ch}) et de la concentration en embryons neutres, définie par $N_{\text{n}} = N_{\text{tot}} - N_{\text{ch}}$. Ces valeurs sont données indépendamment pour chacune des trois sous périodes qui constituent la période d'intérêt globale : la période 1 inclut les 10, 11 et 12 Février (trois jours avec événement de FNP), la période 2 inclut les 21 et 22 Février (deux jours sans FNP) et la période 3 inclut les 28 et 29 Février (deux jours avec FNP). Ces périodes ont été définies de manière naturelle suivant les ruptures dans le jeu de données utilisé. L'évolution des

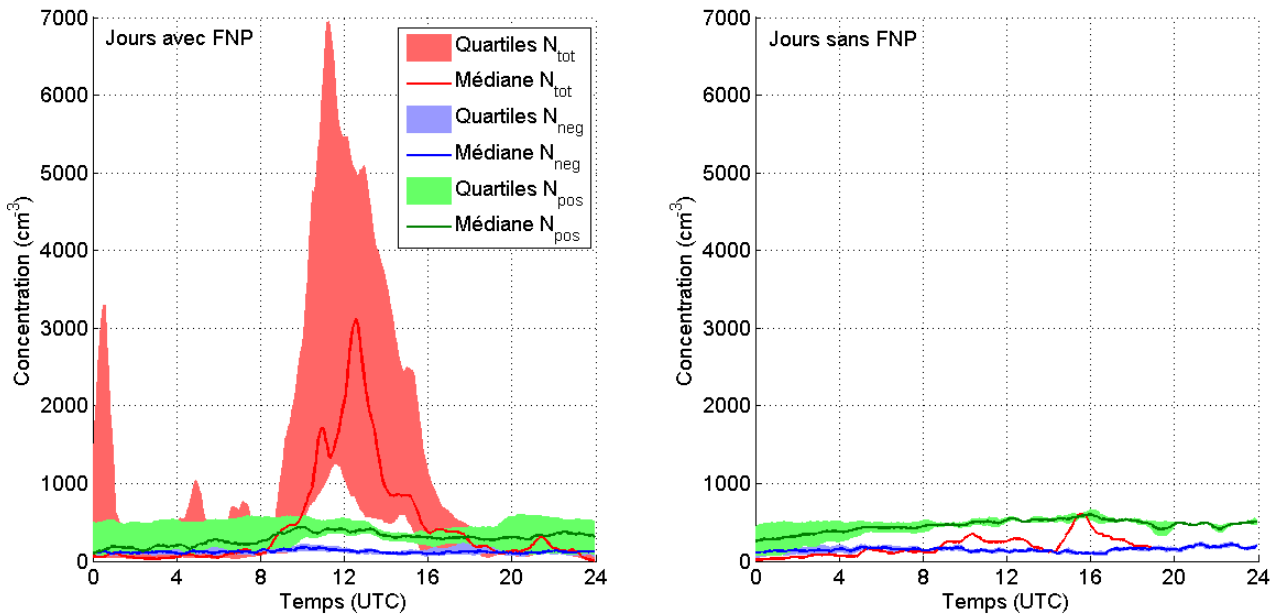


Figure 5-9 Variation journalière des concentrations en embryons neutres et chargés pour les jours avec et sans évènements de FNP.

paramètres atmosphériques qui caractérise chacune d’entre elles sera discutée plus amplement dans la suite de ce chapitre.

Il apparaît sur la Figure 5-9 que, conformément aux observations formulées dans le paragraphe précédent, les embryons chargés sont toujours présents au PDD ; on observe toutefois que contrairement à l’étude précédente, les concentrations varient peu au long de la journée et sont en général légèrement plus élevées les jours sans évènement de FNP, de l’ordre $556 \pm 101 \text{ cm}^{-3}$ contre $399 \pm 234 \text{ cm}^{-3}$ les jours avec évènement. On observe également que les embryons positifs présentent des concentrations plus élevées que les embryons négatifs, et ce en particulier les jours sans évènement de FNP où ils sont en moyenne 3.6 fois plus nombreux que les négatifs. Ces observations vont à l’encontre des résultats présentés dans le premier paragraphe de ce chapitre portant sur l’analyse des concentrations en embryons chargés obtenues sur une période de cinq ans au PDD. Le comportement particulier des embryons chargés durant le mois de Février 2012 pourrait être lié aux conditions atmosphériques inhabituelles (températures très faibles, site en TL) observées durant cette période.

Contrairement aux concentrations des embryons chargés, la concentration totale (neutres et chargés) en embryons issue des mesures du PSM présente des variations et des valeurs qui diffèrent significativement entre les jours avec et sans évènement de FNP. On observe que les jours sans évènement, la concentration totale en embryons ne présente pas de cycle diurne marqué, et qu’elle est très souvent inférieure à la concentration en embryons chargés, en particulier lorsque cette dernière est inférieure à 500 cm^{-3} . L’incapacité du PSM à détecter l’ensemble des embryons chargés, principalement à cause de leur composition chimique, pourrait éventuellement expliquer cette dernière observation (Kangasluoma et al., 2013; Wimmer et al., 2013). Afin de ne considérer que des valeurs positives de la

concentration en embryons neutres, calculée, pour rappel, à partir des concentrations totale et chargées, nous avons introduit une limite de détection fixée à 500 cm^{-3} pour la concentration totale en embryons mesurée par le PSM. Toutes les valeurs de concentration totale inférieures à cette limite ont ainsi été filtrées. On notera donc que par conséquent, les valeurs de concentrations totales présentées dans cette étude représentent une limite inférieure de la concentration totale réelle.

Tableau 5-2 Médiane, premier et troisième quartile de la concentration totale en embryons mesurée par le PSM (N_{tot}), de la concentration en embryons chargés (N_{ch}) mesurée par le NAIS et de la concentration en embryons neutre définie par $N_n = N_{\text{tot}} - N_{\text{ch}}$. L'indice « jour » signifie que les valeurs statistiques ont été calculées sur la journée complète alors que l'indice « nucl » signifie que seules les valeurs obtenues durant les heures de nucléation, entre 10h30 et 14h00, ont été prises en compte. L'indication « <LD » concerne les concentrations totales mesurées par le PSM qui sont en dessous de la limite de détection fixée à 500 cm^{-3} . Les concentrations en embryons neutres correspondantes sont négatives et donc non présentées.

	Période 1			Période 2			Période 3		
	10, 11, 12 Février			21, 22 Février			28, 29 Février		
	FNP			Pas de FNP			FNP		
	Med.	1 ^{er} quart.	3 ^{ème} quart.	Med.	1 ^{er} quart.	1 ^{er} quart.	Med.	1 ^{er} quart.	1 ^{er} quart.
$N_{\text{ch_jour}}$ (cm^{-3})	275.0	187.6	391.9	651.5	563.3	690.0	752.3	681.3	802.8
$N_{\text{ch_nucl}}$ (cm^{-3})	473.1	392.8	533.2	656.1	594.1	694.5	714.8	657.2	757.3
$N_{\text{tot_nucl}}$ (cm^{-3})	2049. 1	821.9	7265.1	<LD	<LD	<LD	921.4	715.8	1354.8
$N_{\text{n_nucl}}$ (cm^{-3})	2022. 9	453.7	6765.0	-	-	-	281.4	7.4	854.0

Les jours d'évènement, la concentration totale en embryons présente une variation journalière marquée avec un pic entre 10h30 et 14h00 dont l'amplitude varie significativement d'un jour à l'autre. Cette variation journalière est due à la formation des embryons par nucléation le matin puis à leur croissance ou leur perte par coagulation sur des particules préexistantes dans l'après-midi. Durant les heures de nucléation (~10h30 – 14h00), la concentration totale en embryons est de l'ordre de $3345 \pm 3590 \text{ cm}^{-3}$ et dépasse de presque un ordre de grandeur la concentration en embryons chargés ($495 \pm 140 \text{ cm}^{-3}$). Plus précisément, les embryons neutres sont en moyenne 6.2 fois plus concentrés que les embryons chargés durant le pic de nucléation, conduisant à une fraction chargée $f = N_{\text{ch}} / N_{\text{tot}}$ de l'ordre de 0.3.

Comme déjà mentionné dans le premier paragraphe de ce chapitre, la présence continue des embryons chargés n'est pas une caractéristique spécifique du PDD et a été observée à diverses stations caractérisées par des environnements et des altitudes variées (ex: Komppula et al., 2007 ; Kulmala and Kerminen, 2008 ; Boulon et al., 2010). Les seules mesures présentées dans cette étude ne permettent cependant pas de conclure sur la présence permanente d'embryons neutres au PDD, même si des travaux récents semblent supporter l'idée que ces derniers sont, tout comme les chargés, continuellement présents dans l'atmosphère (Lehtipalo et al., 2009 ; Lehtipalo et al., 2010). C'est le cas à Hyytiälä, où les embryons neutres de diamètre inférieur à 2.5 nm sont en permanence détectés à des concentrations comprises entre 500 et 20 000 cm⁻³, ou bien encore à Finokalia (Grèce) où les concentrations mesurées sont typiquement comprises entre 10 et 10 000 cm⁻³.

1.2.b. Taux de formation des embryons

Les résultats discutés dans ce paragraphe portent sur les taux de formation des embryons présentés sur la Figure 4-4 et dans le Tableau 4-2 du Chapitre 4. Il apparaît clairement que les taux de formation totaux sont supérieurs aux taux de formation des embryons chargés. En particulier, les taux de formation totaux des embryons de diamètre 1.5 nm sont en moyenne 40 fois supérieurs à ceux des embryons chargés. Il apparaît également que le taux de formation des embryons positifs de 1.5 nm de diamètre est en moyenne plus élevé que celui des embryons négatifs. Cette dernière observation, déjà rapportée lors de l'expérience CLOUD, pourrait éventuellement être expliquée par un mécanisme de nucléation ternaire impliquant l'acide sulfurique et l'ammoniaque (Kirkby et al., 2011). Ce mécanisme, favorisé par les charges positives, pourrait ainsi conduire à des taux de formation supérieurs pour les embryons positifs.

1.2.c. Bilan de l'étude

Les résultats que nous obtenons concernant les taux de formation et les concentrations en embryons suggèrent clairement que les premières étapes de la FNP sont largement dominées par les embryons neutres au PDD en TL. Des observations similaires ont également été rapportées par Lehtipalo et al. (2010) et Kulmala et al. (2013) à Hyytiälä, où à la fois la concentration en embryons neutres de diamètre inférieur à 2 nm et le taux de formation des embryons neutres de 1.5 nm sont largement supérieurs à ceux des embryons chargés, avec parfois plusieurs ordres de grandeur de différence. La similarité des conclusions obtenues pour ces deux sites présentant des caractéristiques bien différentes laisse ainsi croire que la domination des embryons neutres à l'initiation de la FNP n'est pas la spécificité d'un environnement particulier.

Si nous venons de montrer que l'implication des embryons dans le processus de FNP était inégale en fonction de leur charge et éventuellement de leur polarité, la présence de précurseurs gazeux semble être un paramètre encore plus déterminant dans le déroulement de la FNP. Comme indiqué dans le paragraphe II.1.c du Chapitre 2 de ce manuscrit, l'identité des espèces chimiques impliquées dans le processus de FNP reste aujourd'hui mal connue. Quelques espèces particulières, à l'image de l'acide sulfurique, semblent jouer un rôle préférentiel. Cependant, il semblerait qu'il n'existe pas un mais des mécanismes, impliquant des espèces différentes en fonction des spécificités des environnements rencontrés. De plus,

il est probable qu'aux différentes étapes du processus de FNP, des vapeurs différentes soient successivement impliquées. L'objectif du paragraphe suivant est de donner, pour trois sites de mesure présentant des caractéristiques variées, quelques indications sur une potentielle implication de certaines espèces chimiques dans le processus de FNP.

II. Quelques indices sur l'identité des précurseurs gazeux impliqués dans le processus de FNP

II.1. L'acide sulfurique : une espèce chimique non déterminante pour la FNP en troposphère libre au PDD

II.1.a. Obtention des concentrations en H_2SO_4

Dans de nombreuses études, l'acide sulfurique apparaît comme étant un, voir le précurseur gazeux majeur contrôlant les premières étapes de la FNP (ex : Sipilä et al., 2010). D'autres travaux récents suggèrent que le mécanisme binaire impliquant l'acide sulfurique et l'eau peut éventuellement contribuer significativement à la formation des embryons aux faibles températures rencontrées en TL mais qu'il ne peut en aucun cas expliquer les taux de formation en embryons observés dans la CLA ; la présence d'une troisième vapeur semble alors nécessaire, voir déterminante, dans ce cas (Kirkby et al., 2011).

Afin d'évaluer l'importance du rôle joué par l'acide sulfurique dans la FNP en TL au PDD durant les jours sélectionnés au mois de Février 2012, nous avons estimé la concentration en acide sulfurique à partir d'un proxy dont la forme est issue des travaux de Mikkonen et al. (2011) :

$$[H_2SO_4] = k \frac{GlobRad \times [SO_2]}{CS \times RH} \quad 5-4$$

Où *GlobRad* est le rayonnement global ($W m^{-2}$), $[SO_2]$ est la concentration en dioxyde de soufre ($molec cm^{-3}$), *CS* est le puits de condensation (s^{-1}) et *RH* est l'humidité relative. *k* est

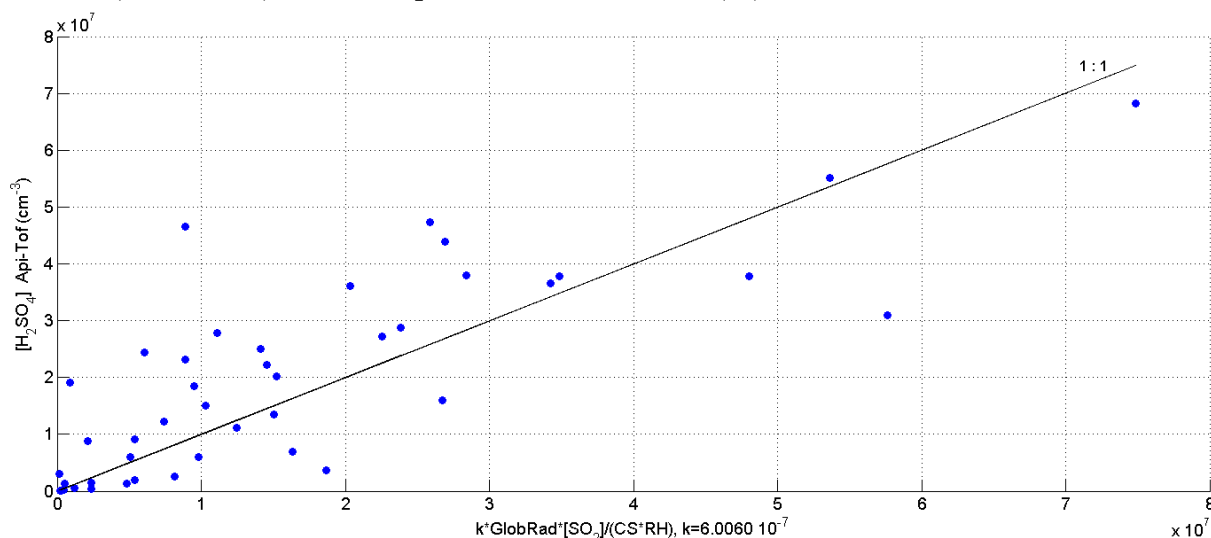


Figure 5-10 Illustration de la corrélation entre les concentrations en acide sulfurique mesurées et les valeurs issues du proxy ajusté sur les mesures.

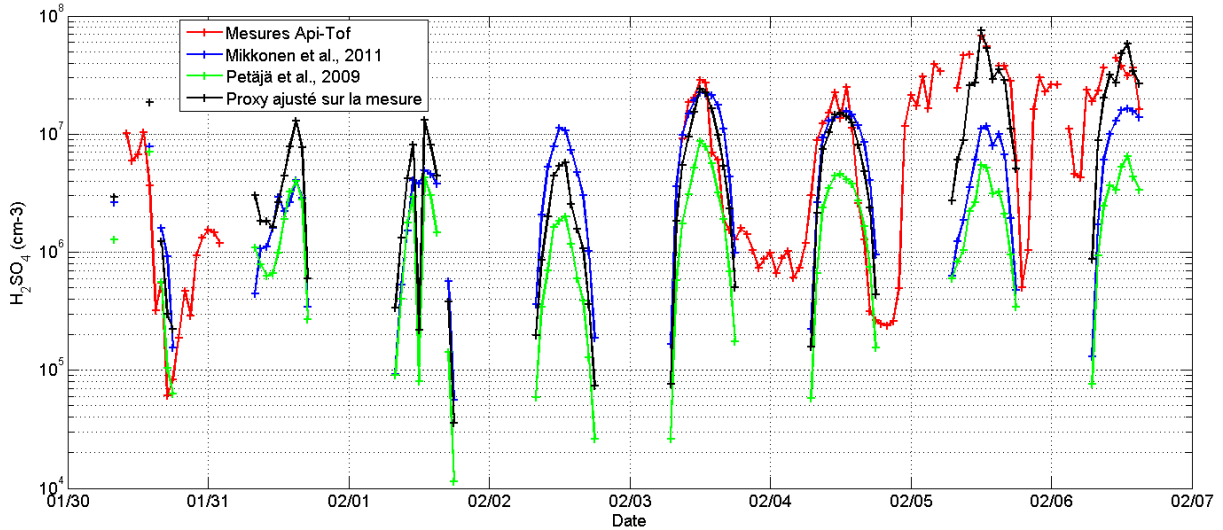


Figure 5-11 Comparaison des concentrations en acide sulfurique issues des mesures de l'Api-ToF et des différents proxys.

un facteur d'échelle dont la valeur a été obtenue par une méthode d'ajustement linéaire sur des concentrations en acide sulfurique dérivées des mesures d'un Api - ToF (Atmospheric pressure interface - Time of Flight) conduites au sommet du PDD du 30 Janvier au 6 Février 2012. La valeur de k obtenue par cette procédure est de $6.0060 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ W}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et la corrélation entre les mesures et les valeurs du proxy est caractérisée par un coefficient de détermination $R^2=0.797$ (Figure 5-10). On notera que ce proxy est valable pour des valeurs de rayonnement supérieures à 10 W m^{-2} , mais que la justesse de ses prévisions est significativement augmentée pour des rayonnements supérieurs à 50 W m^{-2} .

Nous avons également comparé les concentrations fournies par ce proxy ajusté sur les mesures in-situ avec les concentrations obtenues par deux autres proxys. Le premier, issu des travaux de Petäjä et al. (2009) est donné par :

$$[H_2SO_4] = 2.3 \times 10^{-9} * \frac{GlobRad * [SO_2]}{CS} \quad 5-5$$

Le second, issu des travaux de Mikkonen et al. (2011) a la forme donnée par l'équation suivante :

$$[H_2SO_4] = 8.21 \times 10^{-3} * k * GlobRad * [SO_2]^{0.62} * (CS * RH)^{-0.13} \quad 5-6$$

avec

$$k = \frac{A * k_3}{A + k_3} * \exp \left\{ k_5 * \left[1 + \log \left(\frac{A}{k_3} \right)^2 \right]^{-1} \right\} \quad 5-7$$

où $k_1 = 4 \times 10^{-31}$, $k_2 = 3.3$, $k_3 = 2 \times 10^{-12}$, $k_5 = -0.8$ et $A = k_1 \times [M] \times (300/T)^{k_2} \cdot [M] = 0.101 \times (1.381 \times 10^{-23} \times T)^{-1} [M] = 0.101 \times (1.381 \times 10^{-23} \times T)^{-1}$ est la densité de l'air (molec.cm⁻³).

La comparaison de ces trois proxys révèle que les concentrations fournies par chacun d'entre eux présentent des variations similaires, mais avec des valeurs qui diffèrent parfois de près d'un ordre de grandeur (Figure 5-11). Les concentrations estimées à partir du proxy issu des travaux de Petäjä et al. (2009) sont systématiquement les plus faibles, et ce sont, logiquement, les valeurs dérivées du proxy ajusté sur les mesures in-situ qui sont les plus proches des valeurs mesurées. Bien que ce dernier proxy ait été établi à partir d'une base de données restreinte, il semble ainsi être à priori le plus adapté à la fois au site de mesures, et aussi aux conditions atmosphériques inhabituelles rencontrées durant le mois de Février 2012. En outre, on notera que l'incertitude qui existe sur le préfacteur k touche l'ensemble des estimations mais n'impacte pas les variations de concentration, qui nous intéressent plus ici que leurs valeurs absolues.

On remarque que dans les nuits du 5 au 6 et du 6 au 7 Février, l'Api-ToF mesure des concentrations élevées en acide sulfurique qui ne sont absolument pas retrouvées par les différents proxys. Ceci s'explique par le fait que les proxys ne considèrent que la formation de l'acide sulfurique à partir du processus diurne d'oxydation de SO₂ par OH issu de la photolyse de l'ozone. Or, des études récentes ont montré que d'autres espèces que le radical hydroxyle seraient susceptibles d'oxyder le SO₂, et pourraient ainsi expliquer les concentrations nocturnes importantes en acide sulfurique malgré l'absence de OH (Mauldin Iii et al., 2012).

II.1.b. Acide sulfurique et FNP : pas de lien évident

L'évolution de la concentration en acide sulfurique durant la période d'étude est présentée sur la Figure 5-12. Il apparaît clairement que les concentrations les plus élevées sont obtenues durant la période 2, avec une valeur moyenne largement supérieure aux moyennes obtenues durant les périodes 1 et 3. Or c'est justement pendant les périodes 1 et 3

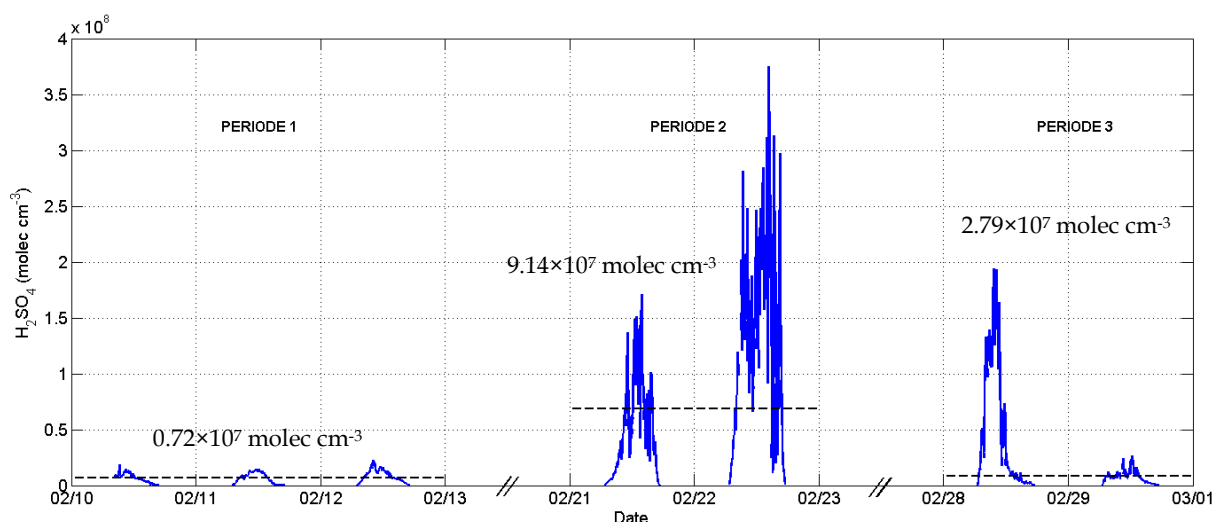


Figure 5-12 Evolution de la concentration en acide sulfurique durant la période d'étude. Les valeurs de BC manquantes sont dues à une panne instrumentale. Les lignes pointillées et les valeurs chiffrées associées apposées sur la figure correspondent aux moyennes calculées pour les 3 sous périodes 1, 2 et 3.

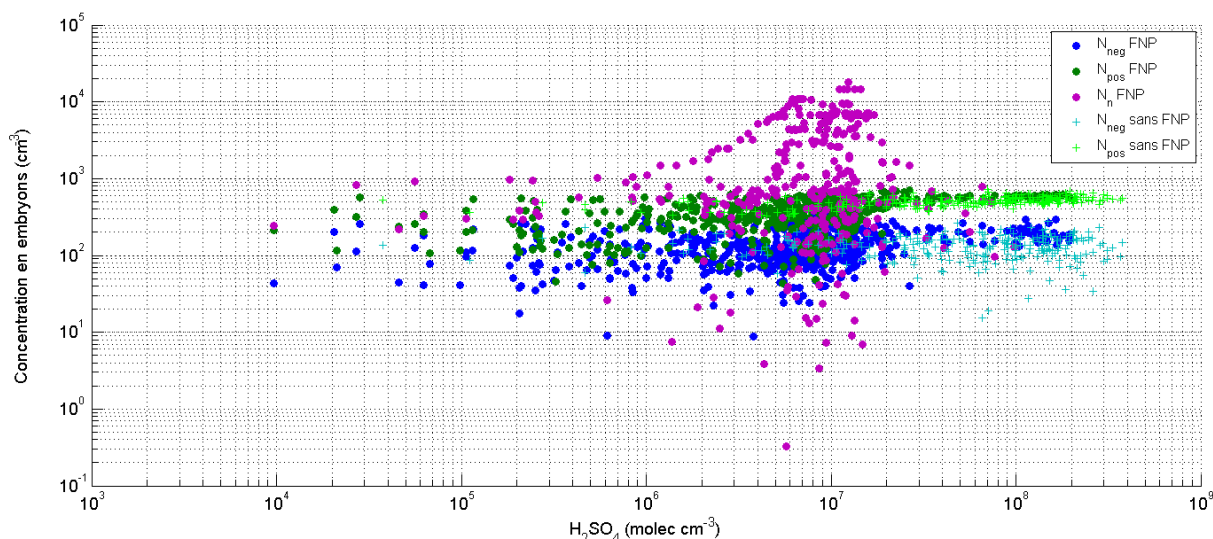


Figure 5-13 Correspondance entre la concentration en embryons et la concentration en acide sulfurique pour les jours avec et sans évènement de FNP.

que la FNP est observée, et non durant la période 2, ce qui suggère que l'acide sulfurique n'est pas l'espèce la plus déterminante pour le déclenchement de la nucléation au PDD en TL.

La Figure 5-13 illustre la correspondance entre les concentrations en embryons et la concentration en acide sulfurique, et ce pour les jours avec et sans évènement. On constate que globalement il n'existe pas de corrélation marquée entre le nombre d'embryons et la concentration en acide sulfurique. Si l'on se focalise sur les embryons neutres les jours d'évènement, on peut distinguer une légère corrélation pour les concentrations en H_2SO_4 inférieures à $5 \times 10^6 \text{ molec cm}^{-3}$, mais qui n'est plus visible au-delà.

II.1.c. Bilan de l'étude

Il apparaît ainsi qu'au PDD en TL, l'acide sulfurique ne semble ni favoriser le déclenchement de la nucléation, ni influencer significativement la concentration en embryons formés. Ces observations sont en accord avec les travaux de Boulon et al. (2010; 2011) conduits au PDD et au Jungfraujoch et qui suggèrent que pour ces stations d'altitude des précurseurs gazeux autres que l'acide sulfurique gouvernent les premières étapes du processus de FNP. Ces observations en atmosphère naturelle relativisent les résultats obtenus en chambre de simulation et qui suggèrent que l'acide sulfurique pourrait quantitativement, dans un mécanisme binaire avec l'eau, expliquer les évènements de nucléation observés à haute altitude, en particulier en TL (Sipilä et al., 2010; Kirkby et al., 2011). En alternative, le mécanisme ternaire $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_3$, déjà évoqué dans la première partie de ce chapitre pour expliquer les taux de formation inégaux des embryons chargés, pourrait, vu qu'il ne dépend pas seulement de H_2SO_4 , être de nouveau envisagé ici. Afin de mettre en évidence une éventuelle implication de composés organiques, des mesures de COV off-line conduites à l'aide d'un SASS (Smart Automatic Sampling System, TERA Environment) avec une résolution de 3 heures durant la campagne ont également été analysées après extraction des composés par chromatographie en phase gazeuse (GC-MS, Perkin Elmer). Ces mesures n'ont toutefois pas permis de mettre en évidence l'implication d'une espèce organique particulière dans le processus de FNP. La gamme de composés

organiques étudiés par ce type d'analyse est toutefois restreinte, et une étude plus exhaustive des composés présents (notamment ceux qui ont des pressions de vapeur saturante faibles) serait nécessaire.

Si l'acide sulfurique suscite en général un intérêt particulier pour expliquer le déroulement des premières étapes de la FNP, les COV focalisent quant à eux principalement l'attention durant les étapes de croissance des particules. A travers une analyse de l'origine des masses d'air échantillonnées à CHC, le paragraphe suivant se propose de mettre en avant cette implication probable des COV. On montrera dans le même temps une nouvelle fois que les différentes étapes du processus de FNP semblent être déconnectées et gouvernées par des paramètres différents.

II.2. Un rôle supposé des COV biogéniques dans la croissance des particules en Bolivie

II.2.a. Origine et histoire des masses d'air : méthode et résultats préliminaires

Afin d'étudier l'influence de l'origine et de l'histoire des masses d'air sur l'occurrence et les caractéristiques de la FNP à CHC, nous avons utilisé le modèle de transport et de dispersion HYSPLIT (Draxler and Rolph, 2003). Nous avons calculé sur 72 heures, avec une résolution de une heure, les rétro trajectoires des masses d'air arrivant à 12h00 UTC à Chacaltaya. Différents secteurs géographiques organisés autour de la station et matérialisés sur la Figure 5-14 ont ensuite été définis afin de classer les masses d'air : secteur Amazonien (10 -130°), secteur océanique (130 - 260°), secteur continental (260 - 10°) et secteur local à proximité de la station. L'origine géographique attribuée à une masse d'air correspond au secteur dans lequel la masse d'air a passé le plus de temps durant les 72 heures de suivi. Le Tableau 5-3 dresse un récapitulatif des origines de masses d'air observées en fonction des saisons. Sur l'ensemble de l'année, ce sont les masses d'air d'origine océanique et Amazonienne qui dominent, représentant plus de 65% des observations. Une analyse à l'échelle de la saison révèle que durant la saison sèche la station est plus de la moitié du temps sous l'influence de masses d'air océaniques, alors que ce sont les masses d'air Amazoniennes qui dominent durant la saison humide. On remarquera que les masses d'air continentales sont très rares durant la saison sèche (6.1%) mais que leur fréquence d'observation est multipliée par quatre durant la saison humide.

Tableau 5-3 Statistique sur l'origine des masses d'air qui arrivent à Chacaltaya.

Origine de la masse d'air	Année complète	Saison sèche	Saison humide
Continentale	15.4%	6.1%	24.9%
Océanique	35.2%	55.3%	14.4%
Amazonie	30.2%	18.8%	41.8%
Locale	19.3%	19.9%	18.6%

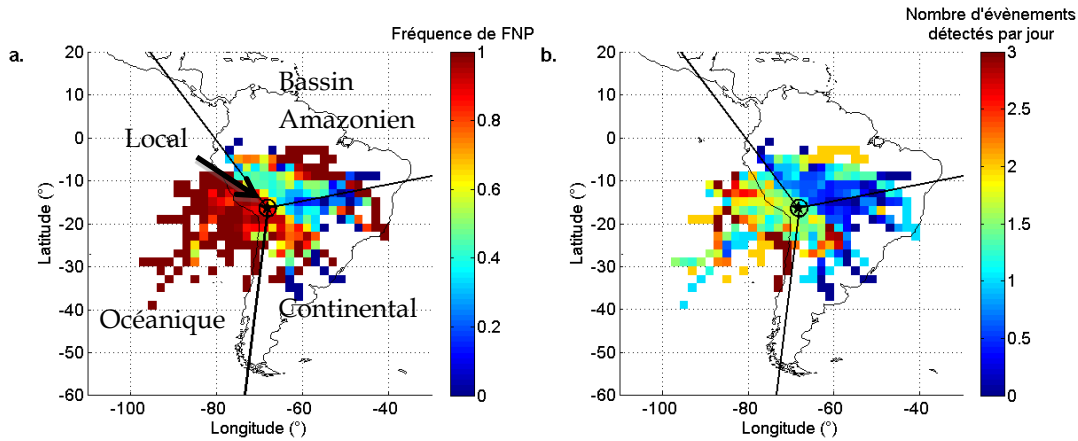


Figure 5-14 a) Fréquence de FNP et b) nombre d'événements de FNP détectés par jour en fonction du parcours des masses d'air. L'étoile marque la position du site de mesure et les lignes noires délimitent les différents secteurs utilisés pour l'étude de l'origine des masses d'air (océanique, continentale, Amazonienne et locale).

Une étude plus fine de l'impact du trajet des masses d'air sur l'occurrence de la FNP à Chacaltaya et de ses caractéristiques a ensuite été réalisée en divisant le continent sud-américain en secteurs carrés de $2^\circ \times 2^\circ$. Pour un paramètre X donné (ex : fréquence de FNP, nombre d'événements observés durant la journée, taux de nucléation J, taux de croissance GR) et pour chaque secteur carré, nous avons calculé la moyenne de X pour toutes les masses d'air passant par ce secteur, suivant la méthode proposée par Vakkari et al. (2011) et utilisée par Asmi et al. (2012). On notera que dans le calcul de la moyenne pour chaque secteur carré, la contribution des valeurs de X est pondérée suivant le temps passé par la masse d'air dans le secteur et par la distance du secteur à la station (50% pour le point obtenu à 72h puis augmentation linéaire jusqu'à 100% pour les points les plus proches de la station). Ces pondérations sont effectuées afin de prendre en compte les phénomènes de dispersion le long de la trajectoire des masses d'air. De plus, un minimum de trois retro trajectoires a été imposé pour calculer la moyenne de X dans un secteur. Les figures obtenues suite à ce type d'analyse sont à l'image de la Figure 5-14.

II.2.b. Déclenchement de la nucléation favorisé dans les masses d'air océaniques

La Figure 5-14 représente l'influence de l'historique des masses d'air sur la fréquence de NPF observée à CHC et sur le nombre d'événements détectés par jour. Il apparaît clairement que les masses d'air issues du secteur océanique sont les plus propices au déclenchement de la FNP (fréquence proche de 1, Figure 5-14-a) et favorisent les événements multiples (nombre moyen d'événements détectés supérieur à 1, Figure 5-14-b). Au contraire, les fréquences de FNP associées aux masses d'air continentales et Amazoniennes sont significativement plus faibles. On peut émettre l'hypothèse que l'humidité importante, caractéristique en particulier des masses d'air Amazoniennes (Falvey and Garreaud, 2005), inhibe le processus de FNP. Ces observations sont confirmées par des mesures de vent réalisées à la station : la FNP est plus fréquente à CHC durant la saison sèche où les vents de nord-ouest sont dominants. Elle est au contraire moins observée durant la saison humide, globalement dominée par des vents d'est. Au-delà de l'origine des masses d'air, la variation saisonnière de la fréquence de FNP peut également être expliquée par la présence de nuage plus fréquente durant la saison humide, qui inhibe potentiellement les processus

photochimiques favorisant la nucléation et constitue un puits important pour les embryons formés.

Les fréquences de FNP élevées détectées à la station et associées aux masses d'air océaniques pourraient être synonymes d'une source potentielle de nouvelles particules à haute altitude issues de précurseurs marins, comme suggéré par Raes et al. (1997). Afin de tester cette hypothèse, nous avons essayé de déterminer le lieu de déclenchement de la FNP dans les masses d'air océaniques, c'est-à-dire de déterminer le lieu de formation des particules de 20 nm de diamètre issues de la FNP et détectées à la station. Pour cela, nous avons fait l'hypothèse que les embryons critiques avaient un diamètre de 1 nm et nous avons utilisé le taux de croissance GR_{7-20} pour obtenir une estimation du temps nécessaire pour un embryon de grossir entre 1 et 20 nm. Connaissant l'heure d'obtention du maximum de concentration des particules de 20 nm à CHC, nous en avons déduit l'heure de déclenchement de la nucléation. Finalement, à partir des rétro trajectoires des masses d'air calculées avec HYSPLIT, nous avons déterminé le lieu de déclenchement de la FNP le plus éloigné. On notera toutefois que l'utilisation de GR_{7-20} fournit une sous-estimation du temps de croissance des particules entre 1 et 20 nm, et par conséquent une sous-estimation de la distance entre le lieu de déclenchement le plus éloigné de la nucléation et la station.

La Figure 5-15 présente, pour 66 événements de FNP détectés dans des masses d'air océaniques, une estimation du lieu le plus éloigné d'initiation du processus de nucléation. Il apparaît dans tous les cas que la FNP est déclenchée après que les masses d'air océaniques aient atteint le continent. Cette observation suggère que ces masses d'air océaniques, faiblement polluées et pauvres en particules préexistantes, s'enrichissent en précurseurs gazeux favorables à la FNP lorsqu'elles atteignent le continent, ce qui peut représenter des conditions propices à la FNP.

II.2.c. Croissance des particules favorisée dans les masses d'air d'Amazonie

Contrairement à la fréquence de FNP et au nombre d'événements détectés par jour, le taux de formation total des particules de 2 nm ne montre pas de distribution géographique

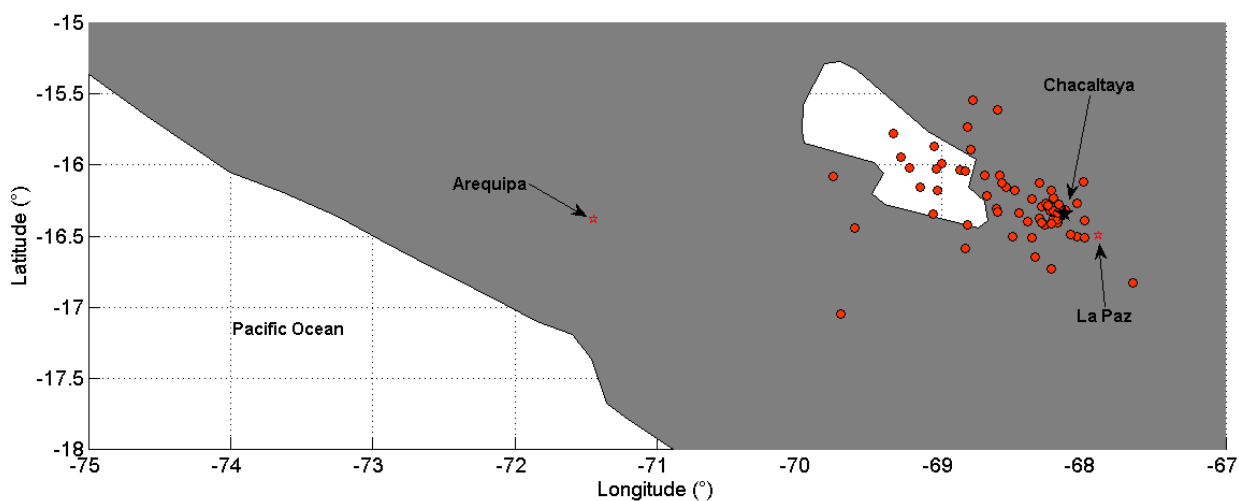


Figure 5-15 Lieu d'initiation du processus de FNP dans les masses d'air océaniques avant détection à la station de mesure.

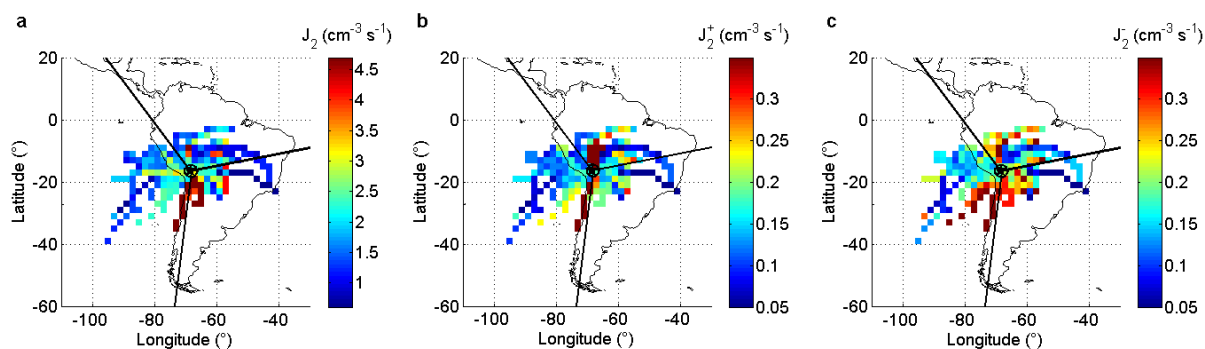


Figure 5-16 Taux de formation des particules de 2 nm : a) total, b) positif et c) négatif.

marquée (Figure 5-16). Seules les rétro trajectoires qui suivent la côte sud-ouest sont associées à des taux de formation plus élevés. C'est également le cas pour les taux de formation chargés, qui présentent aussi quelques valeurs élevées dans les masses d'air Amazoniennes et sud-océaniques.

Lorsque l'on s'intéresse aux taux de croissance des particules, il apparaît que pour les deux classes de taille les plus faibles on ne distingue pas d'influence significative de l'origine des masses d'air (Figure 5-17). Au contraire, pour le taux de croissance associé aux particules les plus grosses, GR₇₋₂₀, on retrouve de nouveau des secteurs géographiques préférentiels : les masses d'air ayant circulé dans le secteur continental et dans le bassin Amazonien conduisent a priori à des taux de croissance plus élevés que celles issues du secteur océanique. Cette dernière observation pourrait s'expliquer par la source importante de COV biogéniques que constituent la forêt Amazonienne et le Mato Grosso, région en déforestation localisée au nord du secteur continental. Des quantités considérables de terpènes et d'isoprène sont émises quotidiennement, conduisant à la formation probable de composés oxydés favorables à la croissance des particules (Jacob and Wofsy, 1988 ; Zimmerman et al., 1988). De plus, des études récentes conduites dans la région ont montré que la fraction de matière organique était supérieure à 90% dans le mode Aitken (Pöschl et al., 2010).

II.2.d. Bilan de l'étude

Nous avons montré qu'à CHC, les masses d'air océaniques favorisent le déclenchement de la FNP ainsi que les événements multiples mais que ces masses d'air sont associées à des taux de formation et de croissance des particules relativement faibles. Ce sont au contraire les masses d'air d'Amazonie, plutôt défavorables au déclenchement de la FNP, qui sont associés au taux de croissance les plus élevés dans la classe de taille 7-20 nm. Ces observations soutiennent le fait que les différentes étapes du processus de FNP sont déconnectées les unes des autres et impliquent des vapeurs de natures différentes. Les résultats exposés dans les chapitres précédents suggéraient que la FNP est un processus qui peut avoir lieu directement en atmosphère marine. Dans ce chapitre, nous montrons qu'il peut également être favorisé dans des masses d'air marines. Toutefois, l'identité des précurseurs gazeux impliqués dans de tels événements de FNP demeure aujourd'hui inconnue. En effet, si des études portant sur la FNP en zone côtière ont permis de mettre en évidence une implication probable d'espèces iodées (O'Dowd et al., 2002c ; Sellegri et al., 2005), l'atmosphère marine hauturière demeure non documentée. L'étude proposée dans le paragraphe suivant, basée sur des mesures réalisées dans des enceintes semi contrôlées, se

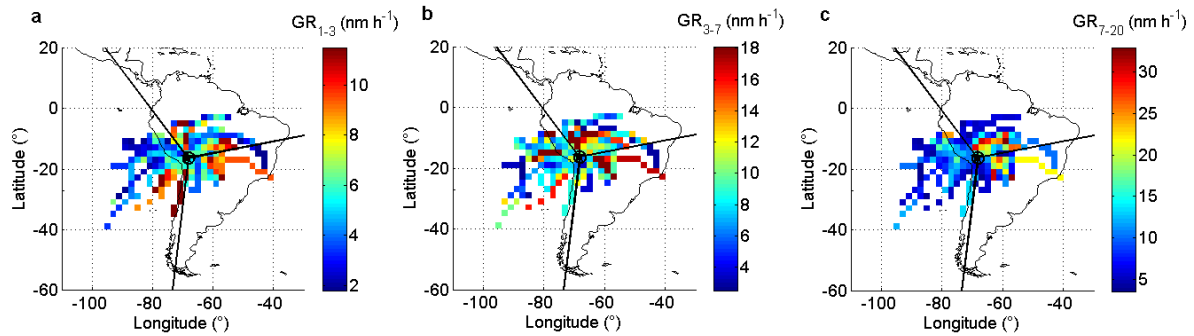


Figure 5-17 Taux de croissance des particules sur la gamme de diamètre a) 1 – 3 nm, b) 3 – 7 nm et c) 7 – 20 nm.

propose d'apporter d'éventuelles informations sur les précurseurs gazeux impliqués dans la FNP détectée dans des atmosphères présentant des caractéristiques marines.

II.3. Une implication probable de l'iode dans la FNP en atmosphère marine

II.3.a. Contexte d'étude : objectifs, instrumentation, méthode

L'étude proposée dans ce paragraphe a été conduite dans le cadre du projet SAM (Sources of marine Aerosol particles in the Mediterranean atmosphere). L'objectif de ce projet, qui combine des expériences en laboratoire et des mesures en mésocosme, est d'étudier l'impact de l'activité biologique de l'eau de mer sur les échanges mer-atmosphère, et en particulier sur les propriétés (concentration, distribution en taille et composition chimique) des particules primaires et secondaires dans l'ouest de la Méditerranée. Seules les données obtenues lors de la campagne de terrain conduite à la station de recherche marine STARESO située à proximité de Calvi (Corse) en Mai 2013, et impliquant les mésocosmes seront discutées ici. L'insertion de tels travaux dans ce manuscrit, focalisé sur l'étude de la formation de nouvelles particules à haute altitude, s'explique par une volonté d'identifier, de manière indirecte, à l'aide d'enceintes semi contrôlées, les précurseurs et mécanismes potentiellement impliqués dans les événements de FNP observés en atmosphère marine à haute altitude.

Les trois mésocosmes utilisés durant cette campagne, chacun rempli de 2260 L d'eau de mer de surface (< 1 m de profondeur) prélevée dans la baie de STARESO et filtrée (< 1000 μm) possédaient un toit en téflon (ETFE) transparent aux UV. Ce type d'enceinte permet, dans sa partie immergée, un contrôle de l'eau et, dans sa partie émergée ($\sim 1\text{m}^3$), un suivi des échanges eau-atmosphère. Afin de répondre à la problématique du projet, l'eau de deux des trois mésocosmes (B et C) a été enrichie en nitrate et phosphate, qui représentent des nutriments favorisant un développement accru de l'activité biologique marine, alors que le dernier mésocosme (A) a été laissé intact afin de servir de contrôle. La Figure 5-18 montre l'évolution de la concentration en chlorophylle-a dans chacun des mésocosmes. La chlorophylle-a, en tant que traceur de l'activité biologique, confirme bien l'occurrence d'un pic d'activité biologique dans les mésocosmes B et C enrichis en nutriments.

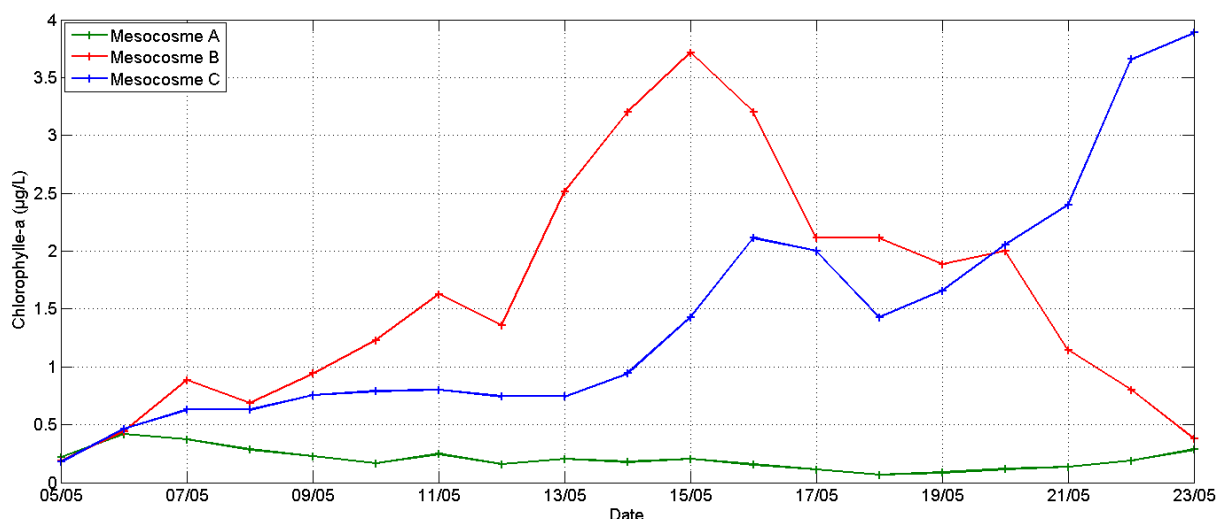


Figure 5-18 Evolution de la concentration en chlorophylle-a dans chaque mésocosme.

Durant les 15 jours d'expérience, le suivi de l'eau a été réalisé grâce à un ensemble de capteurs permettant la mesure de divers paramètres (température, conductivité, pH, rayonnement incident, fluorescence de la chlorophylle-a, concentration en oxygène dissout (DOC)). Les analyses de l'eau de mer ont été menées par l'équipe Medimer (Montpellier), et par l'équipe de biogéochimistes marins du MIO (Marseille). L'atmosphère de l'enceinte, continuellement renouvelée par un flux d'air filtré, a quant à elle été analysée via une veine de prélèvement reliée à divers instruments permettant la mesure de la granulométrie des particules (SMPS, PSM), de leur composition chimique (HR - ToF - AMS, High Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer) ainsi qu'une analyse de la teneur en SO_2 , O_3 et COV (PTR - ToF - MS, Proton Transfer Reaction Time-of-Flight Mass Spectrometer) de la phase gaz. L'ensemble de ces analyses a été mené par l'équipe du LCE (Marseille), à l'exception des mesures PSM, SO_2 et Ozone, qui ont été menées par le LaMP. Le HR - ToF - AMS permet de connaître, en fonction de leur taille, la composition chimique de la fraction non réfractaire des particules d'aérosol de diamètre aérodynamique compris entre 70 et 1000 nm. Cet instrument permet la détection des composés organiques ainsi que des espèces NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ et Cl^- avec une résolution temporelle de 3 min. Le PTR - ToF - MS permet quant

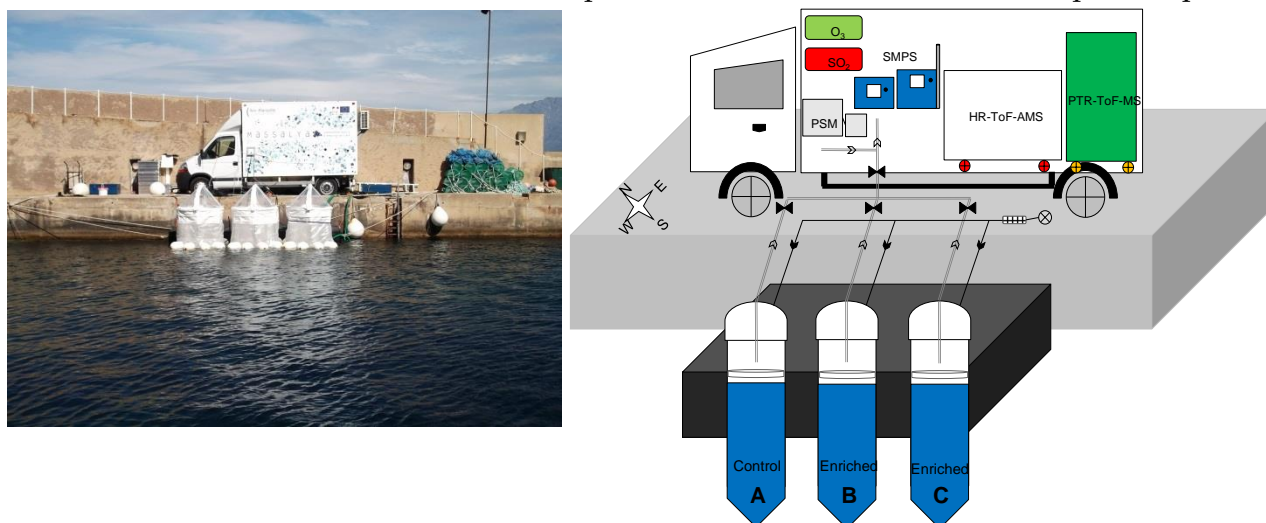


Figure 5-19 Dispositif instrumental déployé pour la mesure in-situ des propriétés de l'atmosphère de chaque mésocosme.

à lui de mesurer un large éventail de COV primaires et secondaires avec une limite de détection de quelques ppt et une résolution en masse supérieure à 4000 ($m/\Delta m$). La résolution temporelle de cet instrument est de 2 min.

La séquence de mesure typique, répétée quotidiennement entre 09h00 et 20h00 (heure locale) suit le schéma suivant : 20 minutes de mesure dans l'air ambiant, 20 minutes de mesure dans le mésocosme A et 60 min de mesure dans les mésocosmes B et C, alternativement un jour sur deux. Une photo ainsi qu'un schéma représentant le dispositif instrumental permettant l'analyse de l'atmosphère de chaque mésocosme sont proposés Figure 5-19 (Pey et al. 2014).

II.3.b. La FNP semble favorisée par la présence d'iode

La Figure 5-20 montre, durant la période de mesure, l'évolution de la concentration totale en particules mesurées par le SMPS (14 – 600 nm), de la concentration en particules comprises entre ~ 1 nm et 14 nm obtenue à partir des concentrations mesurées par le PSM auxquelles ont été soustraites celles mesurées par le SMPS et de la concentration en iode dans la phase particulaire mesurée par l'AMS. On notera que les valeurs présentées sont des moyennes calculées sur la période 07h00 – 19h00, heure locale. Il apparaît que les concentrations totales en particules sont comparables à l'intérieur et à l'extérieur des mésocosmes et ne diffèrent pas significativement d'un mésocosme à l'autre entre le 9 et le 15 Mai. Au contraire, entre le 16 et le 19 Mai on observe de fortes concentrations totales dans le mésocosme A, avec des valeurs présentant jusqu'à un ordre de grandeur de différence avec celles observées dans les mésocosmes B et C et à l'extérieur. Il apparaît que dans le même temps, la concentration en particules comprises entre 1 et 14 nm est significativement

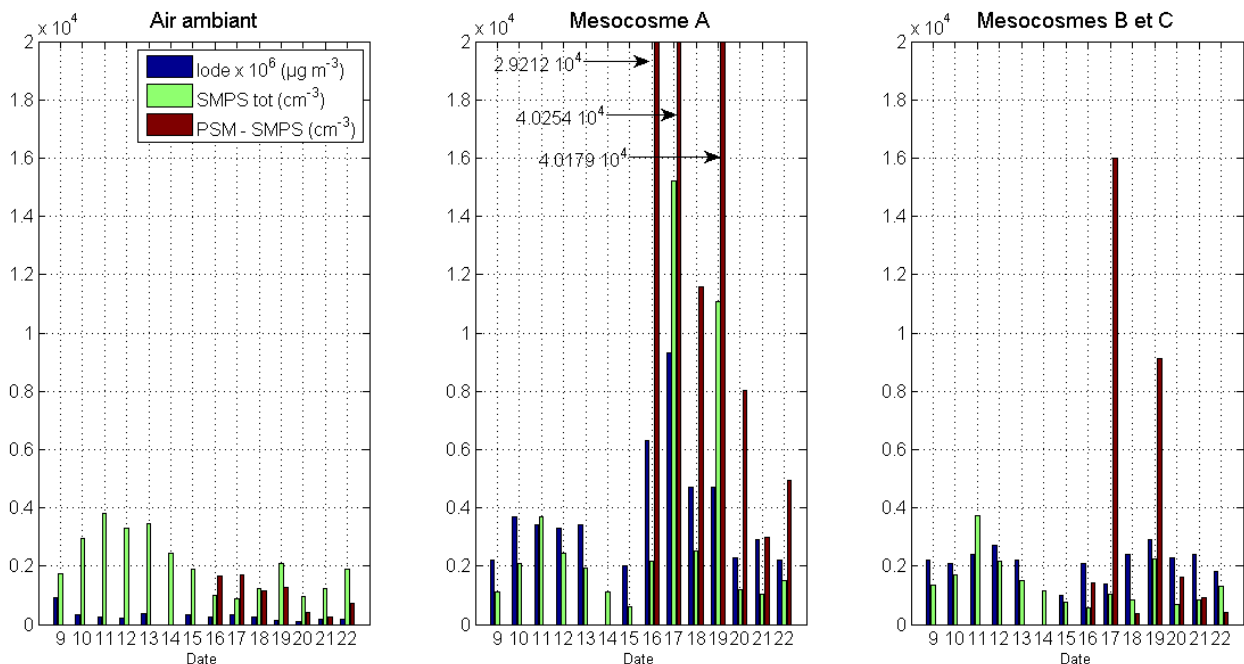


Figure 5-20 Evolution de la concentration totale en particules mesurée par le SMPS (14 – 660nm), de la concentration en particules comprises entre 1 et 14nm et de la concentration en iode en phase particulaire. Afin de faciliter la lecture de la figure, la même limite supérieure a été choisie pour les trois axes verticaux et les valeurs supérieures à cette limite ont été indiquées pour la figure centrale. Les valeurs présentées sont des valeurs moyennes calculées entre 07h00 et 19h00, heure locale.

augmentée dans le mésocosme A, avec des concentrations en moyenne 20 fois supérieures à celles observées à l'extérieur. Ces observations suggèrent l'occurrence d'événements de FNP dans le mésocosme A entre les 16 et 19 Mai, et ce en particulier le 17 et le 19. Des événements de FNP de plus faible intensité sont également détectés dans les mésocosmes B et C les 17 et 19 Mai. En dehors de ces deux jours, les concentrations en particules comprises entre 1 et 14 nm mesurées dans les mésocosmes B et C sont comparables aux concentrations mesurées à l'extérieur.

Il apparaît que les concentrations en iode mesurées dans la phase particulaire à l'extérieur des mésocosmes sont significativement plus faibles que celles mesurées à l'intérieur des mésocosmes. En particulier, elles sont en moyenne 16.6 fois plus faibles (et jusqu'à 35 fois plus faibles) que celles mesurées dans le mésocosme A, qui sont les plus élevées. Dans ce mésocosme, la concentration en iode est significativement augmentée les jours de FNP : entre le 16 et le 22 Mai, les concentrations moyennes sont de l'ordre de $6.25 \times 10^{-2} \mu\text{g m}^{-3}$ contre $2.82 \times 10^{-2} \mu\text{g m}^{-3}$ les autres jours. De manière plus générale, il semblerait qu'à l'intérieur des mésocosmes il existe une certaine corrélation entre le nombre de particules et la concentration en iode. Cette corrélation est illustrée à titre d'exemple pour la journée du 19 Mai dans le mésocosme B par la Figure 5-21. Il apparaît que durant cette journée de FNP, la corrélation entre la concentration en iode et le nombre de particules comprises entre 1 et 14 nm, et donc issues du processus de FNP, est plus forte ($R^2=0.66$) que la corrélation entre l'iode et la concentration totale en particules mesurée par le SMPS ($R^2=0.53$).

Les observations précédentes suggèrent donc une implication de l'iode et/ou de ses dérivés oxydés dans le processus de FNP en atmosphère marine. Ces résultats sont en accord avec les résultats de plusieurs études conduites en chambre de simulation durant les dernières années dans lesquelles les émissions des algues macroscopiques (présentes en zone côtière) étaient étudiées (ex: O'Dowd et al., 2002b ; Sellegri et al., 2005). On montre donc ici pour la première fois à notre connaissance que de l'iode peut être émis également par des espèces microscopiques, et qu'il pourrait donc être précurseur de nouvelles particules en

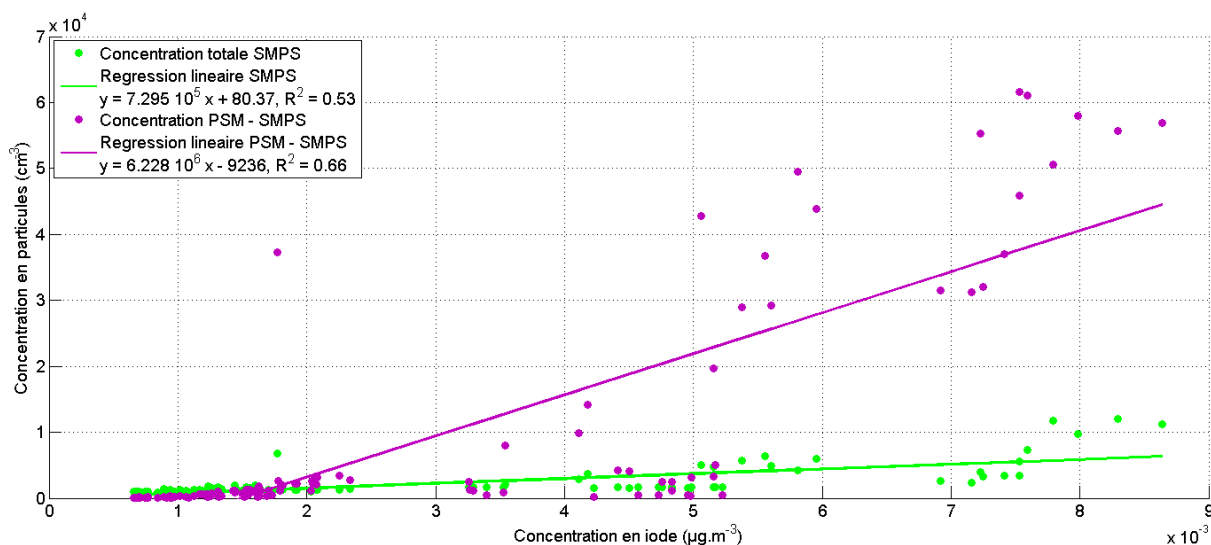


Figure 5-21 Corrélation entre la concentration en iode et la concentration en particules dans le mésocosme B pour la journée du 19 Mai entre 07h00 et 19h00.

atmosphère marine hauturière. Au sein des mésocosmes, la FNP est favorisée par rapport à l'air extérieur à la fois parce que les concentrations en iode y sont supérieures (probablement à cause du manque de dilution des émissions au sein des mésocosmes par rapport à l'environnement extérieur non confiné) mais également parce qu'une partie de l'air injecté dans les mésocosmes en flux continu est filtrée des particules ambiantes, abaissant ainsi le puits de condensation à l'intérieur du mésocosme. La Figure 5-20 montre également qu'il semble y avoir une valeur seuil de concentration en iode au-dessus de laquelle la FNP est rendue possible.

En outre, il était attendu que l'accroissement de l'activité biologique observée dans les mésocosmes B et C impacte la composition de la fraction organique en phase gazeuse et particulaire. Le paragraphe suivant discute brièvement les changements observés en phase gazeuse et leur lien éventuel avec l'occurrence de la FNP.

II.3.c. Accroissement de l'activité biologique de l'eau de mer: pas d'impact évident sur la FNP

Les mesures en phase gazeuse menées par le LCE montrent que les concentrations en COV sont plus élevées dans les mésocosmes B et C que dans le mésocosme A et à l'extérieur (Pey et al., 2014). Trois pics de concentration sont en particulier détectés: les pics observés les 15 et 21 mai coïncident avec les pics d'activité biologique (Figure 5-18) alors que le pic observé le 13 mai fait suite à de fortes vitesses de vent, supérieures à 10 m s^{-1} . On notera également que le pic de concentration en COV obtenu le 21 mai coïncide avec des vitesses de vent élevées, supérieures à 5 m s^{-1} . Il est probable que ces vents intenses permettent l'agitation des mésocosmes, favorisant le passage en phase gazeuse de composés organiques présents dans la colonne d'eau. Toutefois, aucun de ces pics ne coïncide avec la détection d'événements de FNP, suggérant que l'enrichissement en COV de la phase gaz consécutif à l'augmentation de l'activité biologique dans l'eau n'influence pas directement la FNP.

II.3.d. Bilan de l'étude

L'utilisation d'enceintes semi-controlées nous a ainsi permis de caractériser les échanges mer - atmosphère pour différents niveaux d'activité biologique de l'eau de mer. Nous avons en particulier mis en évidence le fait qu'à partir d'un certain seuil, la présence de composés iodés semblait favoriser le processus de FNP, même en l'absence d'algues côtières pourtant mentionnées comme responsables des émissions d'iodes dans les études conduites précédemment (O'Dowd et al., 2002c ; Sellegri et al., 2005). Ces précurseurs pourraient donc être à l'origine des événements de FNP détectés lors des campagnes de mesure HYMEX et CHARMEX. L'augmentation de l'activité biologique, artificiellement provoquée dans deux des trois mésocosmes, ne semble, quant à elle, pas avoir d'influence sur la FNP : en effet, l'enrichissement en COV de la phase gaz détecté dans les mésocosmes B et C ne coïncide pas avec le déclenchement d'événements de FNP.

Nous avons montré, au travers de cette deuxième partie de chapitre, que la présence de précurseurs spécifiques, à la fois aux différents environnements et aux différentes étapes du processus, étaient déterminante pour le déroulement de la FNP. Ces différentes études, et en particulier la dernière concernant l'iode, suggèrent également que les espèces favorables à la FNP doivent être disponibles en quantité suffisante pour que le processus soit observé.

C'est pourquoi, nous allons, dans cette dernière partie de chapitre, nous intéresser à un paramètre qui influence directement la quantité de vapeurs condensables disponibles pour la nucléation, à savoir le puits de condensation. Nous montrerons en particulier que le rôle joué par ce paramètre est complexe et qu'il évolue avec l'altitude.

III. Influence du puits de condensation sur la FNP

III.1. Puits de condensation et altitude

Ces travaux de thèse portant sur le déroulement de la FNP à haute altitude, ce paragraphe propose, en préambule à une analyse détaillée de l'influence du puits de condensation (CS) sur la FNP, une étude des variations du CS avec l'altitude. Dans ce but, nous avons réuni sur la Figure 5-22 les valeurs de CS obtenues au cours des différentes études menées dans le cadre de cette thèse ainsi que des valeurs de CS issues des travaux de Manninen et al. (2010) concernant des sites caractérisés par des altitudes et des environnements variés. Il apparaît en premier lieu qu'il n'existe pas de lien simple et direct entre les valeurs de CS et l'altitude des stations de mesure. On observe par exemple que les CS médians obtenus à Mace Head (5 m), Pallas (560 m) et au Jungfraujoch (3580 m) sont comparables, alors que ces stations sont situées à des altitudes très différentes les unes des autres. Cette première observation suggère que, en complément de l'altitude, il est nécessaire de prendre en compte les spécificités de chaque environnement lors de la comparaison de plusieurs sites.

On remarque également que pour une station donnée, il peut exister des variations importantes du CS selon les conditions atmosphériques rencontrées. C'est par exemple le cas au PDD, où les valeurs médianes du CS rapportées par Manninen et al. (2010) et calculées sur la période Avril 2008 – Mars 2009 sont différentes des valeurs calculées dans le cadre de l'étude focalisée sur les conditions de TL rencontrées en Février 2012. Au sein même de cette

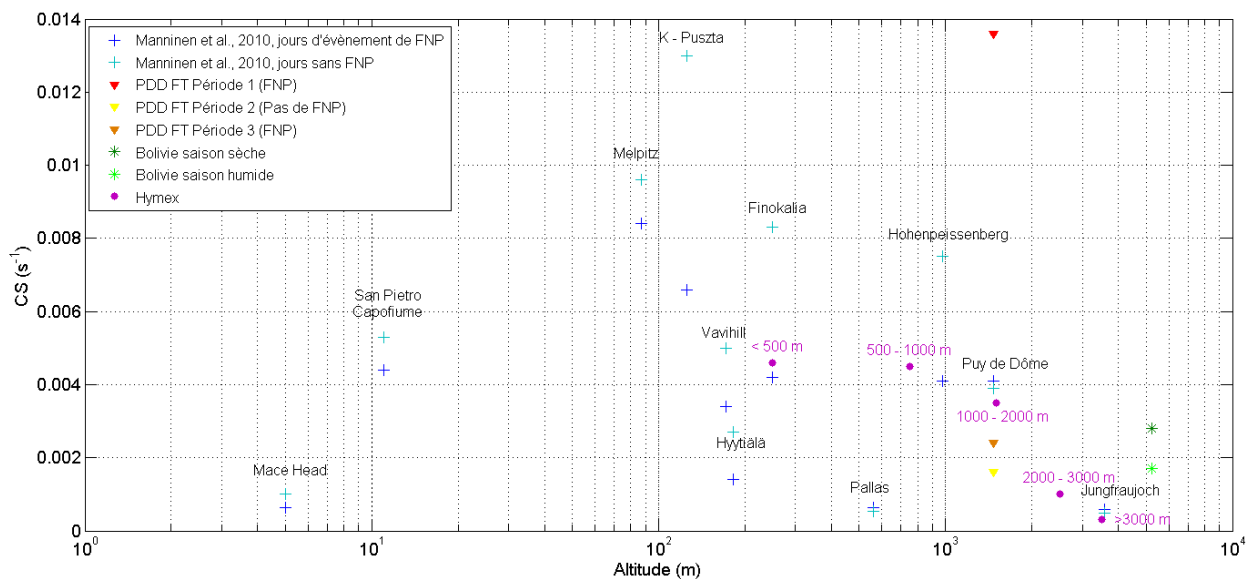


Figure 5-22 Comparaison des valeurs de CS obtenues au cours des études menées dans le cadre de cette thèse avec les valeurs issues des travaux de Manninen et al. (2010) concernant des sites caractérisés par des altitudes et des environnements variés. Pour les résultats de la campagne HYMEX, il est indiqué la plage d'altitude à laquelle correspond la valeur. En outre, toutes les valeurs indiquées sont des médianes, à l'exception des valeurs concernant l'étude du PDD en FT qui sont des moyennes.

période d'étude, qui s'étale sur 20 jours, les disparités sont également importantes, avec des valeurs en moyenne 8.5 fois plus élevées durant la période 1 (10, 11 et 12 Février) que dans la période 2 (21 et 22 Février).

Il semblerait par contre que pour une zone géographique donnée, le CS diminue avec l'altitude. C'est le cas pour les mesures obtenues au-dessus de la mer dans le bassin Méditerranéen durant HYMEX. On observe en particulier qu'au-delà de 1000 m le CS est significativement diminué, avec des valeurs médianes divisées par 15 entre 1000 et 3000 m d'altitude.

Même s'il n'existe pas de corrélation directe entre le CS et l'altitude, la tendance du CS à diminuer avec l'altitude est globalement observée pour l'ensemble des valeurs obtenues au-delà de 1000 m en Europe. En effet, à l'exception des données recueillies en Bolivie, le CS montre une décroissance avec l'altitude, depuis le PDD jusqu'aux données obtenues durant HYMEX à des altitudes excédant 4000 m. Le fait que le CS soit en général diminué avec l'altitude pourrait ainsi expliquer les fréquences de FNP élevées obtenues dans le cadre des différentes études exposées dans ce manuscrit. Par conséquent, l'objectif du paragraphe suivant est d'analyser plus en détail la relation qui existe entre le CS et l'occurrence de la FNP à haute altitude.

III.2. Puits de condensation et FNP : une histoire d'altitude ?

D'après la Figure 5-22, il semblerait que pour les stations situées à basse altitude (< 1000m), la FNP soit favorisée par des valeurs de CS diminuées par rapport aux jours sans événement, à l'exception de Pallas. Pour certains sites, à l'image de Finokalia, Hohenpeissenberg ou encore K - Puszt, la différence est significative. Au-delà de 1000 m, il semblerait au contraire que le CS soit globalement plus élevé les jours de FNP. On l'observe à

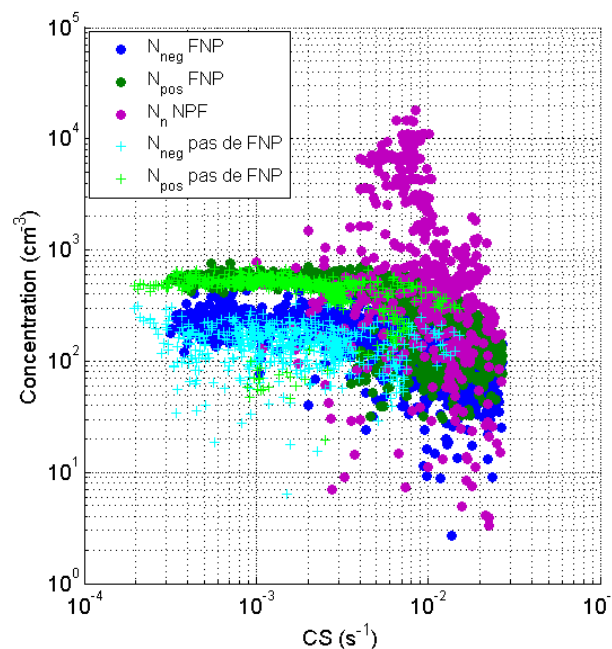


Figure 5-23 Corrélation entre la concentration en embryons et la valeur du puits de condensation en fonction de la charge des embryons et de l'occurrence ou non d'un événement de FNP.

travers les résultats obtenus sur plusieurs mois de mesures au PDD, au Jungfraujoch ou encore en Bolivie, mais également à travers les études réalisées sur des périodes plus courtes au PDD ou dans le cadre de la campagne HYMEX. La suite de ce paragraphe présente des observations recueillies lors de ces campagnes intensives, et qui corroborent les tendances observées sur le long terme mentionnées précédemment.

III.2.a. Phénomène d'enrichissement de la troposphère libre au PDD

Les valeurs moyennes de CS obtenues au cours des 3 sous périodes qui composent la période d'étude globale durant le mois de Février 2012 au PDD sont présentées sur la Figure 5-22. Pour rappel, des événements de FNP ont été détectés durant les périodes 1 et 3, alors que les 21 et 22 Février, qui composent la période 2, ont été classés comme jours sans événement. Or il apparaît que les valeurs de CS obtenues durant les périodes 1 et 3 sont plus élevées que celles obtenues durant la période 2. En particulier, le CS moyen calculé durant la période 1 est quasiment 10 fois supérieur à ceux des périodes 2 et 3. Il semblerait ainsi que le déclenchement de la FNP au PDD en TL coïncide avec des valeurs de CS accrues obtenues dans le cadre d'un processus d'enrichissement de la TL par des masses d'air plus polluées, certes plus concentrées en particules préexistantes mais également certainement plus riches en précurseurs gazeux.

Si l'on peut distinguer une légère anti corrélation entre la concentration en embryons chargés et le CS, ça n'est pas le cas pour les embryons neutres les jours de FNP (Figure 5-23). En effet, il apparaît que les concentrations en embryons neutres les plus élevées ne sont pas associées aux valeurs de CS les plus faibles, mais plutôt à des valeurs intermédiaires, voir élevées. Cette observation suggère ainsi que non seulement les CS accrues n'inhibent pas le processus de FNP, mais qu'ils n'ont pas non plus un impact direct sur l'intensité des événements de FNP, et en particulier sur le nombre d'embryons neutres formés en TL au PDD.

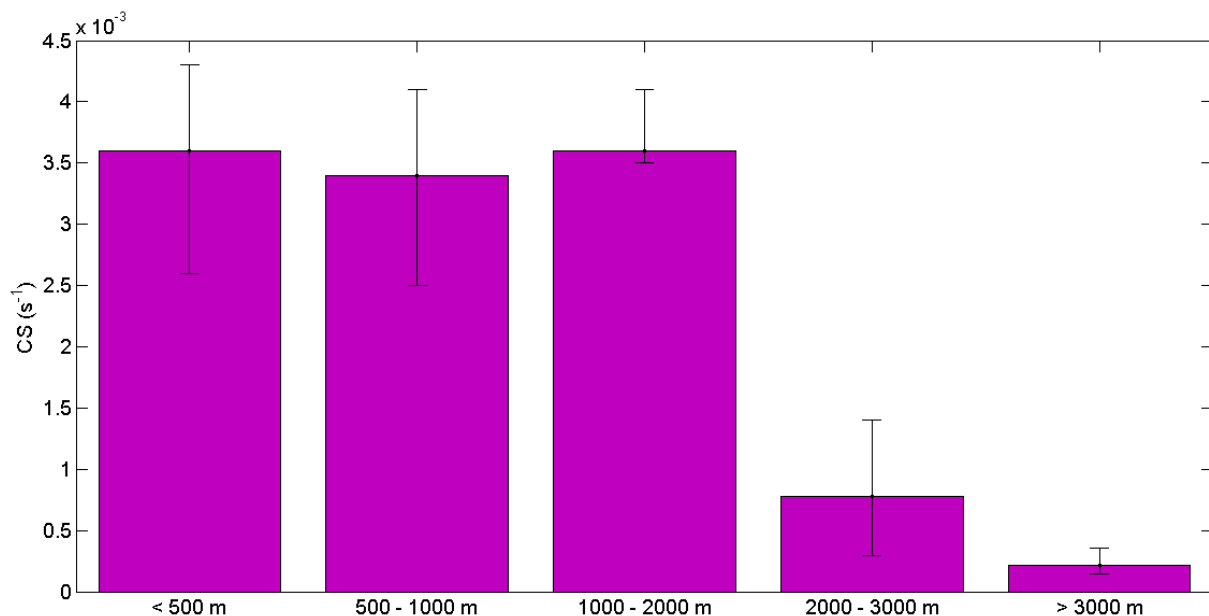


Figure 5-24 Variations du CS médian avec l'altitude dans les masses d'air d'ouest. Les extrémités inférieure et supérieure des barres d'erreur représentent respectivement le 1^{er} et le 3^{ème} quartile.

III.2.b. Évènement de FNP intense observé à haute altitude et à proximité de la côte durant HYMEX

L'analyse des mesures réalisées durant la campagne HYMEX a montré qu'au-dessus de la mer Méditerranée la FNP semblait favorisée à haute altitude, au-delà de 2000 m (Chapitre 4, III.2). Cette tendance peut, au moins partiellement, être expliquée par une diminution du puits de condensation avec l'altitude. La Figure 5-24 représente les variations du CS médian avec l'altitude dans les masses d'air d'ouest, sur lesquelles l'étude proposée Chapitre 4 III.2 a finalement été focalisée. On observe que jusqu'à 2000 m les valeurs du CS sont comparables, de l'ordre de $3.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, et qu'elles sont par contre significativement diminuées au-delà de 2000 m, avec des médianes divisées par des facteurs supérieurs à 5. Il semblerait ainsi que le déclenchement de la nucléation puisse être directement favorisé par un puits de condensation significativement diminué à haute altitude.

Toutefois, parmi les évènements de FNP observés durant HYMEX, il y en a un en particulier qui illustre le fait qu'à haute altitude, comme nous venons de le montrer pour le PDD en TL, des valeurs de CS accrues par rapports aux valeurs initialement faibles peuvent au contraire favoriser le déclenchement et le déroulement de la FNP. Cet évènement a été observé durant le vol 50 du 15 Octobre, entre 13h00 et 13h30 (heure locale) à proximité de Montpellier, à 3650 m d'altitude dans une masse d'air d'ouest. La particularité de cet évènement a été identifiée dans le cadre d'une étude plus large visant à analyser l'influence du temps passé par les masses d'air au-dessus de la mer sur le déclenchement du processus de FNP, et plus globalement sur l'aspect des distributions en taille mesurées par le SMPS. Ainsi, la Figure 5-25 représente l'ensemble des distributions en taille reconstruites à partir des modes identifiés pour les mesures obtenues dans les masses d'air d'ouest au-dessus de 2000 m en fonction du temps passé par la masse d'air au-dessus de la mer. Cette dernière information a été obtenue à partir du suivi des rétro trajectoires des masses d'air calculées par HYSPLIT. Il apparaît clairement sur la Figure 5-25 que certains spectres se détachent des autres de par leur mode nucléation dominant. Ce sont ces spectres, obtenus dans des masses d'air ayant passé moins de 2 heures au-dessus de la mer, qui caractérisent l'évènement de

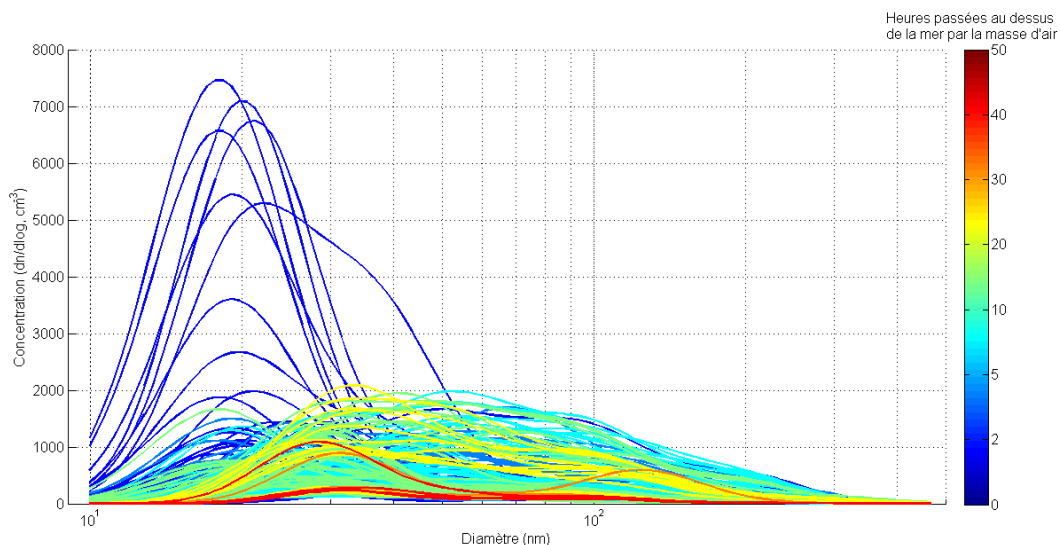


Figure 5-25 Reconstruction des spectres SMPS à partir des paramètres des 4 modes identifiés pour chaque spectre dans les masses d'air d'ouest au-dessus de 2000 m. La couleur des spectres indique le temps passé par la masse d'air au-dessus de la mer avant d'avoir été échantillonnée au niveau de l'avion.

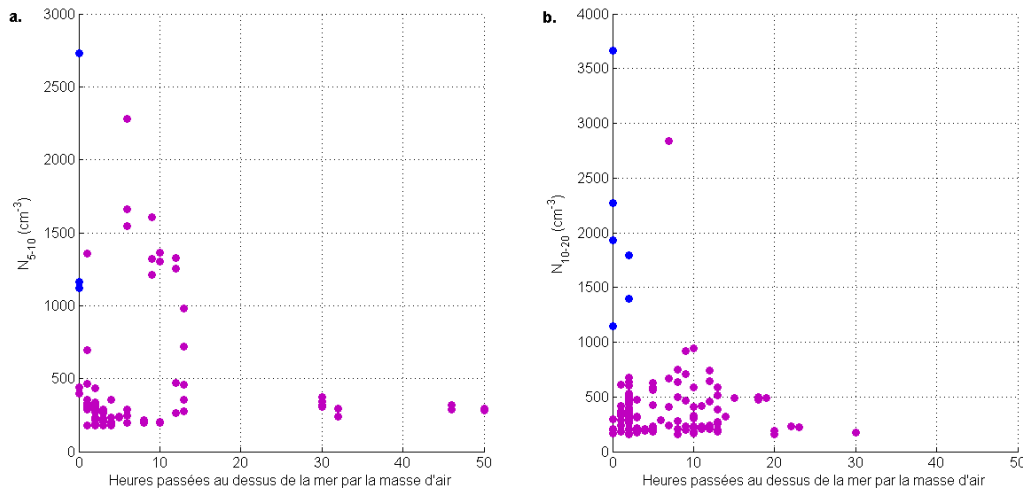


Figure 5-26 Concentration en particules de diamètre compris entre a) 5 et 10 nm et b) 10 et 20 nm en fonction du temps passé par la masse d'air au-dessus de la mer avant échantillonnage par l'avion. Les points bleus correspondent aux spectres présentant un mode nucléation dominant sur la Figure 5-25.

FNP du vol 50. On observe sur la Figure 5-26 que les valeurs de N_{5-10} et N_{10-20} mesurées simultanément (points bleus) sont parmi les valeurs les plus élevées. Lorsque l'on s'intéresse au puits de condensation associé à ces mesures, il s'avère qu'il est relativement haut, de l'ordre de $5.258 \pm 1.648 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, alors que le troisième quartile du CS calculé au-dessus de 3000 m dans les masses d'air d'ouest est de $3.56 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Ces résultats laissent croire que pour cet événement, un apport en précurseurs issus de masses d'air plus polluées provenant de la couche limite continentale a permis et favorisé la formation et la croissance de nouvelles particules.

III.3. Bilan de l'étude

Les analyses menées dans ce paragraphe suggèrent que même s'il n'existe pas de corrélation directe, on observe globalement une diminution du CS avec l'altitude, en particulier au-delà de 1000 m, associée à une diminution de la variabilité du CS. Cette tendance peut ainsi apporter une explication partielle aux observations fréquentes de FNP à haute altitude comparées aux fréquences de basse altitude. Toutefois, les deux cas d'étude abordés dans la deuxième partie de ce paragraphe montrent qu'au sein même des masses d'air de haute altitude, une augmentation du CS, initialement faible, peut au contraire favoriser le déclenchement et le déroulement du processus de FNP. A haute altitude, il est donc à penser que c'est l'apport supplémentaire en précurseurs gazeux associé à de forts CS qui permet d'initier et entretenir le processus de FNP. Cette observation, déjà formulée par Boulon et al. (2010) semble être caractéristique du déroulement de la FNP à haute altitude. De manière générale, on observe qu'en dessous de 1000 m, le CS est globalement plus faible les jours de FNP, alors que la tendance inverse est observée au-delà de 1000 m (Manninen et al., 2010).

Chapitre 6 Contribution de la FNP à la formation de CCN

Comme nous l'avons mentionné dans le deuxième chapitre de ce manuscrit, la FNP est souvent observée sous forme d'évènements de dimension régionale et semble constituer une source importante de CCN. Durant les dernières années, plusieurs études de modélisation se sont focalisées sur la contribution des particules issues du processus de nucléation à la population de CCN (Spracklen et al., 2008; Merikanto et al., 2009; Makkonen et al., 2012). Les résultats de ces études présentent parfois des différences, qui sont principalement dues à la manière dont les processus de nucléation et de croissance des particules sont pris en compte dans les modèles (Lee et al., 2013). En effet, la modélisation de ces deux étapes de la FNP est une tâche complexe : pour l'étape de nucléation, c'est à la fois la méconnaissance du processus et le fait qu'il puisse se dérouler à des échelles sous maille qui rend la modélisation compliquée. Pour l'étape de croissance, c'est principalement notre ignorance de l'identité des vapeurs condensables qui est responsable des difficultés. Toutefois, l'ensemble des modèles s'accordent sur trois conclusions principales : 1) les évènements de FNP qui se déroulent en TL sont une source de CCN pour toute la hauteur de la troposphère, 2) on observe une contribution significative de la FNP déclenchée en CLA sur la concentration en CCN au-dessus des continents et 3) les composés organiques jouent un rôle majeur dans la croissance des particules nucléées jusqu'aux tailles leur permettant de jouer le rôle de CCN. D'après les modèles globaux, la FNP pourrait être responsable de plus de 50% des concentrations en CCN observées dans certaines régions du globe.

Afin d'améliorer la prise en compte de la contribution de la FNP à la formation des CCN dans les modèles, il est nécessaire de multiplier les observations. Si la mesure « directe » du nombre de CCN, obtenue grâce à une Chambre CCN, fournit les concentrations les plus justes, il est également possible d'estimer de manière indirecte le nombre de CCN produits à l'issue d'un évènement de FNP.

L'objectif de ce chapitre est, dans un premier temps de présenter les méthodes indirectes permettant ce type d'analyse, puis en appliquant l'une de ces méthodes, d'estimer la contribution de la FNP sur la formation des CCN à Chacaltaya.

I. Méthode d'analyse indirecte de la contribution de la FNP à la formation des CCN

1.1. Un outil pour palier à la rareté des mesures directes

Les travaux basés sur les mesures directes et simultanées de la FNP et des concentrations en CCN sont rares. De telles études conduites dans des régions présentant des niveaux de pollution faibles rapportent des observations d'une augmentation de la concentration en CCN quelques heures après le déclenchement de la FNP (Kuwata et al., 2008; Creamean et al., 2011; Levin et al., 2012; Pierce et al., 2012). Dans les régions polluées, à l'image de Pékin, on observe une croissance plus rapide des particules, et donc une augmentation de la concentration en CCN obtenue plus tôt à la suite de la FNP (Wiedensohler et al., 2009 ; Yue et al., 2011). On notera cependant que la sursaturation en vapeur d'eau choisie pour les mesures de la concentration en CCN influence les résultats : dans le cas d'une sursaturation élevée, la concentration en CCN atteint son maximum quelques heures seulement après le début de l'évènement de FNP, alors que pour des sursaturations faibles, ce maximum est obtenu dans la nuit suivante ou bien le jour d'après (Sihto et al., 2011). C'est pour cette raison que la majorité des mesures sont réalisées à des sursaturations variables.

Toutefois, comme nous l'avons mentionné précédemment, même si ces mesures directes fournissent certainement les estimations les plus fiables de la contribution de la FNP à la formation de CCN, elles demeurent rares. C'est pourquoi de nombreuses études font appel à des méthodes de mesure indirectes, dont le principe est présenté dans le paragraphe suivant.

1.2. Choix de la méthode

La contribution de la FNP à la formation de CCN peut être estimée indirectement à partir de la mesure de la distribution en taille des particules. Deux approches sont principalement utilisées pour ce type d'analyse dans la littérature. La première fait appel à des outils de modélisation qui calculent la probabilité de survie des embryons jusqu'aux tailles d'activation en CCN ($> 50\text{-}100\text{ nm}$) en prenant en compte la compétition qui existe entre la croissance des embryons et leur perte par coagulation sur des particules préexistantes (Pierce and Adams, 2007 ; Kuang et al., 2009 ; Westervelt et al., 2013 ; Pierce et al., 2014). La seconde approche consiste en une estimation des augmentations absolues et relatives du nombre de CCN consécutives au déroulement d'un évènement de FNP à partir des séries temporelles de la concentration en particules dans des classes de taille adaptées. C'est cette deuxième méthode, tirée de Lihavainen et al. (2003), qui a été choisie dans le cadre de ces travaux de thèse.

1.3. Mise en place de la méthode

La méthode choisie, issue des travaux de Lihavainen et al. (2003), a été utilisée dans différentes études, sous sa forme originale (Asmi et al., 2011b) ou modifiée (Laaksonen et al., 2005; Kerminen et al., 2012; Laakso et al., 2013). Le principe de base de la méthode, commune à toutes les études, est le suivant : un diamètre seuil pour l'activation des particules en gouttelette de nuage est choisi, et l'hypothèse est faite que toutes les particules de diamètre

supérieur ou égal à ce seuil sont CCN ; on suit ensuite l'évolution temporelle de la concentration totale en particules de diamètre supérieur au diamètre d'activation, et en particulier les variations dues à l'occurrence d'un événement de FNP. Dans chacune des études citées précédemment, différents diamètres seuil ont été choisis pour prendre en compte la variabilité des conditions de sursaturation en vapeur d'eau qui peuvent être rencontrées dans les nuages. Classiquement, les diamètres choisis s'échelonnent entre 50 et 200 nm, gamme de taille qui couvre l'ensemble des diamètres d'activation mesurés directement à partir de chambres CCN (ex : Komppula et al., 2005 ; Asmi et al., 2011b ; Asmi et al., 2012).

Au-delà des diamètres d'activation retenus, ces études diffèrent principalement de par le choix des concentrations de référence utilisées pour estimer, pour chaque diamètre d'activation, l'augmentation du nombre de CCN au cours d'un événement de FNP. Le Tableau 6-1 illustre, pour les études dont nous considérerons les résultats dans la suite de ce chapitre, les critères fixés pour la détermination des concentrations de référence. Afin de nous affranchir de la recherche de la fin des événements de FNP, qui peut s'avérer complexe, nous avons retenu, dans le cadre de ces travaux de thèse, une approche similaire à celle de Kerminen et al. (2012).

Tableau 6-1 Exemples d'études ayant utilisé la méthode de détermination indirecte de la contribution de la FNP à la formation de CCN. Les différents critères de détermination des concentrations de référence fixés dans chaque étude sont indiqués. Les dates correspondant aux différents jeux de données utilisés par Kerminen et al. (2012) seront indiquées dans la suite de ce chapitre.

Etude	Lieu et dates de mesure	Détermination de la concentration de référence initiale	Détermination de la concentration de référence finale
Lihavainen et al., 2003	Pallas, Avril 2000 – Décembre 2002	Moyenne de la concentration en particules calculée entre le début de l'évènement de FNP et le moment où les particules issues de la FNP atteignent le diamètre d'activation.	Concentration en fin d'évènement.
Laaksonen et al., 2005	San Pietro Capofiume, Mars 2002 – Août 2004	Concentration mesurée lorsque les particules issues de la FNP atteignent le diamètre d'activation.	Concentration en fin d'évènement ou à minuit.
Asmi et al., 2011b	Pallas, Avril 2000 – Décembre 2010	Idem Lihavainen et al., 2003.	Idem Lihavainen et al., 2003.
Kerminen et al., 2012	Hyytiälä; Pallas; Botsalano ; Vavihill	Concentration moyenne sur l'heure qui précède le début de l'évènement de FNP.	Moyenne horaire maximale de la concentration obtenue à l'issue de la FNP avant minuit.

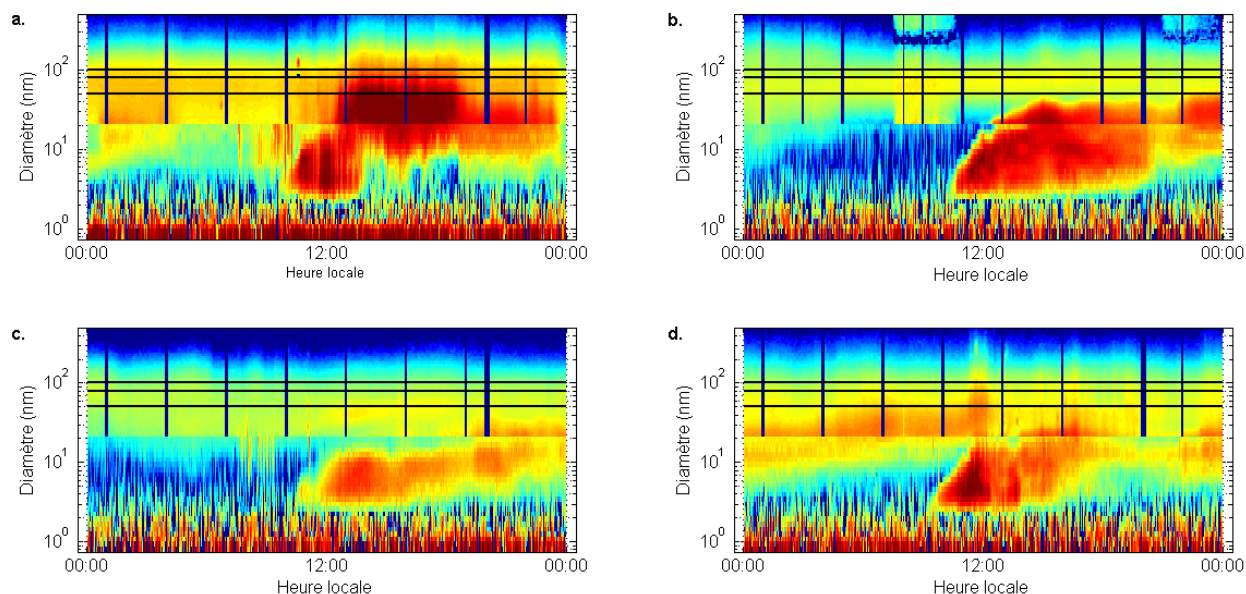


Figure 6-1 Illustration de la classification des événements de type I en fonction de leur contribution à la formation de CCN. Jusqu'à 20 nm, le spectre dimensionnel est issu des mesures du NAIS ; pour les diamètres supérieur il est issu des mesures du SMPS. a) On observe une contribution claire de la FNP à l'augmentation de la concentration en particules pour les diamètres excédant 100 nm ; b) La croissance des particules n'excède pas 50 nm ; c) La FNP ne contribue pas à la formation des CCN (le premier diamètre seuil de 50 nm n'est pas atteint) ; d) Il est difficile de distinguer la contribution de l'évènement du jour étudié, de celle de l'évènement du jour précédent : jour classé comme indéfini. Les lignes noires représentent les trois diamètres d'activation choisis dans cette étude : 50 nm, 80 nm et 100 nm.

Il est dans un premier temps préconisé par Kerminen et al. (2012) de procéder à une sélection des événements qui seront retenus pour une analyse approfondie à partir des critères listés ci-dessous :

- 1) Ne sélectionner que les événements de FNP de type I (pour lesquels la croissance des particules est clairement visible) ;
- 2) Ne conserver que les jours pour lesquels il n'y a pas d'ambiguïté quant à une éventuelle contribution d'un événement initié le jour précédent ;
- 3) Ne conserver que les jours pour lesquels, pour un diamètre d'activation donné, le maximum de la concentration en particules de taille supérieure à ce diamètre d'activation est obtenu le jour même ; en d'autres termes cela revient à rejeter les événements pour lesquels la croissance des particules se poursuit sur plusieurs jours avant d'atteindre les diamètres d'activation choisis.

Dans le cadre de cette étude, nous avons choisi de travailler avec trois diamètres d'activation : 50, 80 et 100 nm. Suivant les recommandations de Kerminen et al. (2012), nous n'avons conservé que les événements de type I que nous avons finalement classés en fonction du respect ou non des critères 2 et 3 énoncés précédemment. La Figure 6-1 illustre différents cas de figure rencontrés lors de cette classification. Les spectres dimensionnels proposés sur cette figure sont des spectres composites, obtenus à partir des mesures du NAIS pour les particules de diamètre inférieur à 20 nm, et à partir du SMPS pour les diamètres supérieurs.

Les deux spectres a et b proposés sur la Figure 6-1 sont des exemples d'évènements retenus pour la suite de l'analyse, pour lesquels on observe clairement une contribution de la FNP à la formation de CCN : dans le premier cas la croissance des particules se poursuit au-delà de 100 nm, dans le second cas elle se limite à 50 nm. Au contraire, les spectres c et d de la Figure 6-1 sont des exemples d'évènements qui n'ont pas été retenus pour une analyse approfondie. En effet, dans le cas du spectre c, la croissance des particules n'atteint pas 50 nm, et on n'observe donc aucune contribution de la FNP à la formation de CCN ; dans le cas du spectre d il est délicat de distinguer la contribution de l'évènement du jour étudié de celle de l'évènement du jour précédent, dont la croissance se poursuit.

Pour les évènements conservés à l'issue de cette classification, on calcule ensuite, pour chacun des diamètres d'activation, la concentration en particules de diamètre supérieur au diamètre d'activation (N_{50} , N_{80} et N_{100}). Les augmentations de concentration dues à la FNP sont alors calculées de la manière suivante, pour chaque diamètre d'activation:

- 1) La concentration de référence initiale N_{init} est la concentration moyenne (calculée sur 30 min) obtenue lorsque les particules issues du processus de FNP atteignent le diamètre d'activation, avant que la concentration n'augmente (méthode proche de celle proposée par Laaksonen et al., 2005);
- 2) La concentration de référence finale N_{fin} est la concentration moyenne (calculée sur 30 min) maximale obtenue durant ou à l'issue de l'évènement, à t_{fin} ;
- 3) L'augmentation absolue de concentration est obtenue en faisant la différence $N_{fin} - N_{init}$;
- 4) L'augmentation relative de concentration est calculée selon $(N_{fin} - N_{init}) / N_{init}$;

La Figure 6-2 illustre la détermination des temps et des concentrations de référence

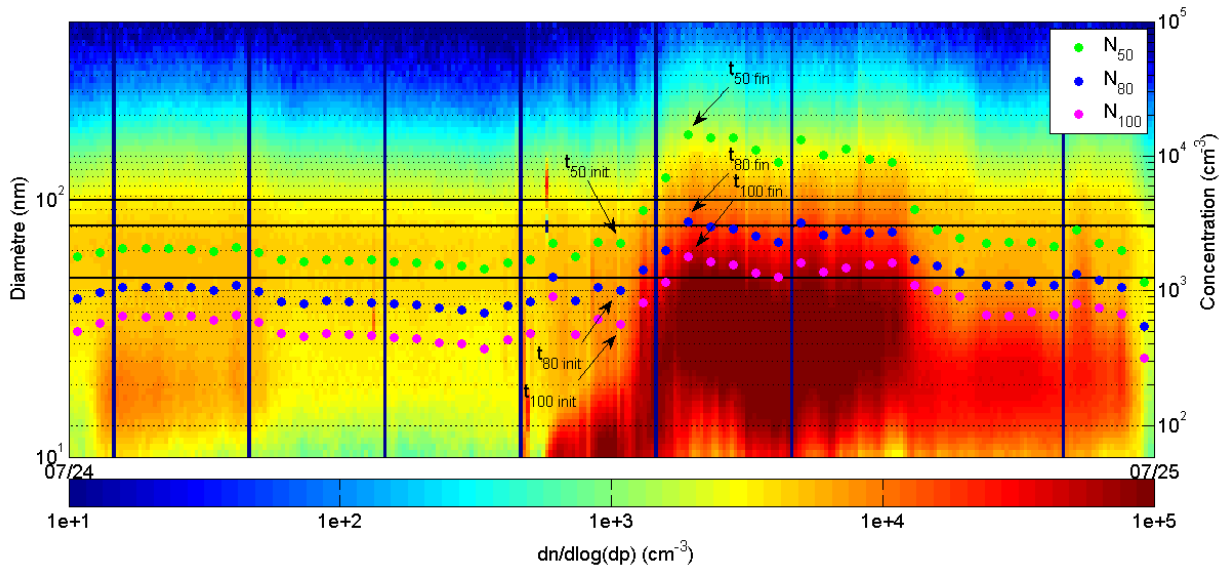


Figure 6-2 Détermination des temps et des concentrations de référence utilisés pour le calcul des augmentations absolue et relative des concentrations en CCN dues à la FNP. N_{50} (respectivement N_{80} et N_{100}) désigne la concentration en particules de diamètre supérieur à 50 nm (respectivement 80 et 100 nm) et pour chaque diamètre d'activation, t_{init} et t_{fin} désignent les temps d'obtention des concentrations de référence initiale et finale.

sur un événement pour lequel la croissance des particules issues de la FNP atteint 100 nm. Seul le spectre dimensionnel issu des mesures du SMPS, servant à cette détermination, est représenté.

II. Contribution de la FNP à la formation de CCN à Chacaltaya

II.1. Première approche

Entre le 1^{er} Janvier et le 31 Décembre 2012, 146 jours présentant des événements de FNP de type I, a ou b, ont été détectés à CHC : 111 durant la saison sèche et 35 durant la saison humide. Toutefois, pour cause de dysfonctionnement du SMPS, seulement 95 de ces 146 jours ont été pris en compte dans le classement initial (76 en saison sèche et 19 en saison humide), présenté dans le Tableau 6-2. Sur l'année complète, il apparaît que 68% des événements de FNP de type I analysés contribuent à la formation de particules de taille supérieure à 50 nm, et 64% contribuent à la formation de particules de diamètre supérieur à 80 nm. A l'échelle de la saison, on observe que 89% des 19 événements considérés durant la saison humide participent à la formation de particules supérieures à 50 nm ; durant la saison sèche, seulement 63% des 76 événements inclus dans l'analyse conduisent à la formation de particules de diamètre supérieur à 50 nm. Ces observations sont en accord avec les constats formulés dans le Chapitre 4 de ce manuscrit : les événements de type I sont plus fréquemment observés durant la saison sèche mais lorsqu'ils sont détectés durant la saison humide, ils présentent des taux de croissance plus élevés, augmentant ainsi les chances de survie des embryons et favorisant leur croissance jusqu'aux diamètres d'activation.

A Pallas (Finlande), il semblerait que la contribution de la FNP à la formation de CCN diminue avec le diamètre d'activation considéré, comme à CHC. En effet, Asmi et al. (2011b) rapporte que 53% des 68 événements de type I analysés participent à l'augmentation de la concentration en particules de diamètre supérieur à 50 nm, et cette fréquence n'est plus que de 34 et 24%, pour les particules supérieures à 80 et 100 nm, respectivement. Ceci est attendu puisque les particules coagulent au cours de leur croissance, et leur population décroît donc avec la taille en absence d'une source supplémentaire. A Pallas également, d'importantes variations saisonnières sont observées : il apparaît qu'en hiver, aucun événement de FNP ne contribue à la formation de particules supérieures à 80 nm, alors que 67% des événements de type I détectés en automne apportent une contribution significative.

Tableau 6-2 Résultat du classement des événements de type I en fonction de leur contribution à la formation de CCN. Les événements classés dans la catégorie « Pas de contribution » sont ceux pour lesquels on ne détecte effectivement pas de contribution à la formation de CCN (Figure 6-1-c) mais également ceux pour lesquels la contribution est ambiguë (Figure 6-1-d).

	Pas de contribution	Croissance jusqu'à 50 nm	Croissance jusqu'à 80 nm	Croissance jusqu'à 100 nm
Saison sèche	28	48	47	46
Saison humide	2	17	14	14
Année complète	30	65	61	60

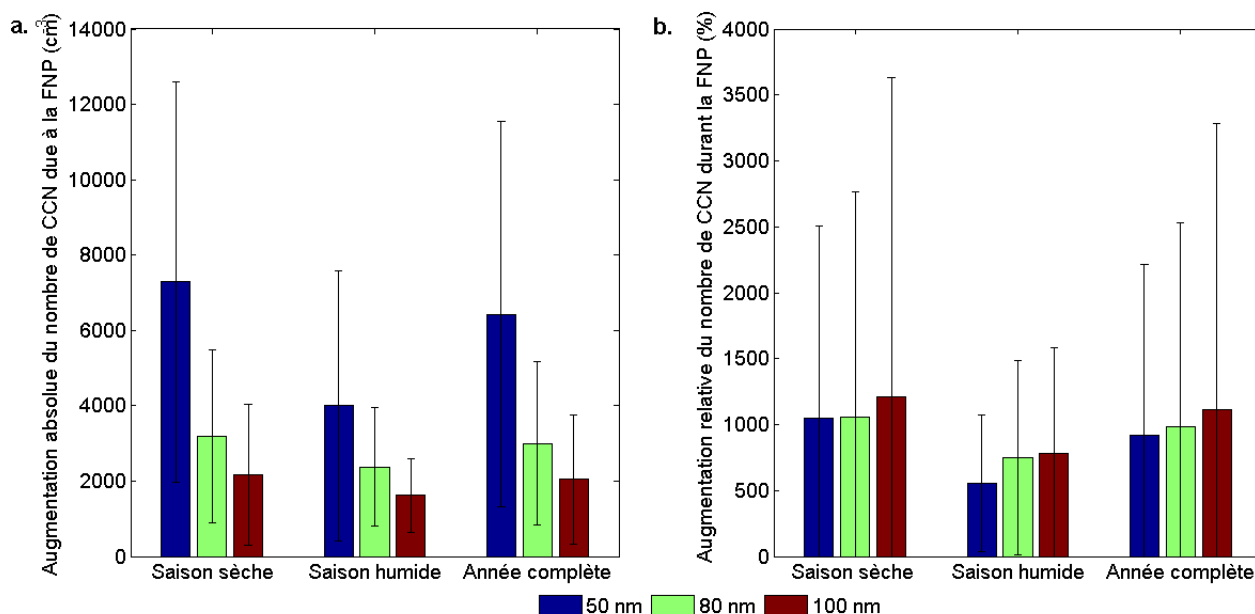


Figure 6-3 Estimation de la contribution moyenne de la FNP à la formation de CCN en fonction des saisons pour les différents diamètres d'activation. a) Augmentation absolue du nombre de CCN. b) Augmentation relative du nombre de CCN, définie comme étant le rapport de l'augmentation absolue sur la concentration initiale mesurée juste avant le début de la FNP.

La Figure 6-3 présente les contributions absolues et relatives moyennes de la FNP à la formation de CCN à CHC en fonction des saisons et pour les différents diamètres d'activation. Il apparaît que le nombre moyen de CCN formés durant un évènement de FNP diminue avec le diamètre d'activation, en particulier entre 50 et 80 nm, et ce quelle que soit la saison. Sur l'année complète, on observe que 6426 particules de diamètre supérieur à 50 nm sont en moyenne formées par cm^3 et que ce nombre n'est plus que de 2051 pour les particules supérieures à 100 nm. Ce constat est principalement expliqué par les pertes en particules liées au phénomène de coagulation, et non par un épuisement de la source de vapeurs condensable, dont l'intensité semble augmenter au cours de l'évènement (Tableau 4-4). A l'échelle de la saison, il semblerait que le nombre absolu de CCN produit soit légèrement supérieur durant la saison sèche, et ce en particulier pour le diamètre d'activation le plus faible.

Le nombre moyen de CCN formés par évènement à CHC est relativement proche de celui rapporté par Laaksonen et al. (2005) pour l'environnement pollué de la vallée du Pô (Italie): en effet, à San Pietro Capofiume, la production moyenne de CCN par évènement, calculée sur la base de 304 évènements, est de $7.3 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ pour les particules supérieures à 50 nm et $2.4 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ pour les particules supérieures à 100 nm. Ces valeurs sont significativement plus élevées que celles rapportées par Kerminen et al. (2012) dans ses travaux portant sur les stations de Botsalano (Afrique du Sud, Juillet 2006 – Février 2008), Vavihill (Suède, Janvier 2008 – Décembre 2010), Pallas (Avril 2000 – Décembre 2010) et Hyytiälä (Finlande, Février 1996 – Octobre 2009). Parmi ces quatre sites, c'est à Botsalano que le nombre moyen de CCN formé à la suite d'un évènement de FNP est le plus élevé, avec $\sim 2500 \text{ cm}^{-3}$ particules supérieures à 50 nm, $\sim 1400 \text{ cm}^{-3}$ à 80 nm et $\sim 800 \text{ cm}^{-3}$ à 100 nm. C'est au

contraire à Pallas que sont relevées les valeurs les plus faibles, avec $\sim 1000 \text{ cm}^{-3}$ particules de diamètre supérieur à 50 nm, $\sim 250 \text{ cm}^{-3}$ à 80 nm et $\sim 150 \text{ cm}^{-3}$ à 100 nm. Pour ces quatre stations, on observe également que, comme à CHC le nombre de CCN formés par évènement est inégal suivant les saisons.

Il est également possible, à partir des données dont nous disposons, d'estimer la production moyenne annuelle de CCN à partir des 146 évènements de FNP de type I. Pour cela, nous faisons l'hypothèse qu'à l'échelle de la saison, 1) les fréquences de contribution que nous obtenons sur un nombre restreint d'évènements sont valables pour l'ensemble des évènements de type I détectés et 2) les nombres moyens de CCN formés et calculés à partir d'un nombre restreint d'évènements sont représentatifs de l'ensemble des évènements. Il en vient, par exemple, que le nombre de CCN de diamètre supérieur ou égal à 50 nm formés durant la saison humide est donné par :

$$N_{50_humide} = freq_{humide} \times nombre_tot_evt_{humide} \times conc_moy_evt_{humide} \quad 6-1$$

Soit:

$$N_{50_humide} = 89\% \times 35 \times 4002 = 1.25 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$$

L'application de l'équation 6-1 aux deux saisons, sèche et humide, et à l'ensemble des diamètres d'activation, conduit aux résultats proposés dans le Tableau 6-3. On observe que quel que soit le diamètre d'activation, la production de CCN durant la saison sèche est environ 4 fois supérieure à la production calculée durant la saison humide. Pour comparaison, la production annuelle calculée à San Pietro Capofiume est de $3.4 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ pour les particules supérieures à 50 nm et $1.1 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ pour les particules supérieures à 100 nm. Ces valeurs sont quasiment deux fois plus faibles que celles obtenues à CHC, alors que les productions moyennes par évènement sont similaires sur les deux sites. On explique cette dernière observation par le fait que la fréquence de FNP à CHC est élevée et que la proportion d'évènements de type I est importante.

Tableau 6-3 Estimation de la production moyenne de CCN durant l'année 2012 à Chacaltaya à partir de l'ensemble des évènements de type I détectés.

	Prod ₅₀ (cm ⁻³)	Prod ₈₀ (cm ⁻³)	Prod ₁₀₀ (cm ⁻³)
Saison sèche	5.11×10^5	2.24×10^5	1.53×10^5
Saison humide	1.25×10^5	6.13×10^4	4.19×10^4
Année complète	6.36×10^5	2.85×10^5	1.95×10^5

Concernant l'augmentation relative de la concentration en CCN (nombre de CCN produit durant l'évènement de FNP/ concentration avant l'évènement), on observe globalement une tendance opposée à celle décrite précédemment: cette augmentation est en effet légèrement plus prononcée pour les particules de diamètre supérieur à 100 nm que pour les particules de diamètre inférieur. Sur l'année complète, l'augmentation relative moyenne de la concentration en CCN supérieurs à 50 nm est de 919%, et elle atteint 1112% pour les particules supérieures à 100 nm. Ceci s'explique par le fait que, même si

l'augmentation absolue de concentration est plus faible pour les diamètres supérieurs, la concentration de référence initiale l'est également. Tout comme pour l'augmentation absolue de concentration, c'est durant la saison sèche que les valeurs les plus élevées sont obtenues. Pour les quatre sites étudiés par Kerminen et al. (2012), les augmentations relatives rapportées par les auteurs sont significativement inférieures à celles obtenues à CHC : en effet, si ces augmentations sont toutes supérieures à 100%, quel que soit le diamètre, elles n'excèdent pas 400% (valeur maximale relevée à Pallas pour les particules supérieures à 50 nm). C'est globalement à Pallas que sont obtenues les valeurs les plus élevées, et comme à CHC ce constat s'explique par des concentrations initiales en particules faibles. Toutefois, à la différence de CHC, on ne distingue pas pour ces quatre stations une tendance pour l'augmentation relative de la concentration en CCN à augmenter avec le diamètre d'activation. D'autres résultats concernant la station de Pallas sont rapportés par Lihavainen et al. (2003) : l'augmentation moyenne de la concentration en particules de diamètre supérieur à 50 nm à l'issue d'un événement de FNP est de l'ordre de 794 cm^{-3} , c'est-à-dire deux fois supérieure à la concentration moyenne observée en dehors des événements de FNP (353 cm^{-3}) ; à 80 nm, la tendance est inversée avec un écart réduit (197 particules formées par cm^{-3} , pour une concentration moyenne de 235 cm^{-3}).

Il semblerait ainsi, d'après les résultats exposés précédemment, que la contribution de la FNP à la formation de CCN soit significative, et ce dans des environnements variés. Toutefois, la comparaison quantitative des contributions obtenues à chaque site doit être menée avec précaution étant donné que les travaux considérés utilisent des méthodes d'analyse sensiblement différentes pouvant conduire à des résultats différents. Ce dernier point, abordé en particulier par Kerminen et al., (2012), souligne la nécessité de mettre au point une méthode d'analyse standardisée. Une autre problématique soulevée par les auteurs concerne la distinction de la contribution de la FNP à l'augmentation de la concentration des CCN de celle des particules non issues de la nucléation. En particulier, pour les sites d'altitude, les particules transportées verticalement lors du développement de la CLA, peuvent participer, simultanément à la FNP, à l'augmentation de la concentration en CCN. Le paragraphe suivant se propose d'évaluer la contribution de ces particules transportées sur le site afin de fournir une estimation plus juste du nombre de CCN issus du processus de FNP.

II.2. Prise en compte du transport de particules non issues de la nucléation

Afin d'évaluer la concentration en CCN due à l'apport de particules non issues de la nucléation, nous avons sélectionné les jours sans événement de FNP. Ces jours sont au nombre de 108 durant l'année 2012 à Chacaltaya (85 durant la saison humide et 23 durant la saison sèche) ; toutefois, pour cause de dysfonctionnement instrumental, seuls 64 jours ont pu être utilisés (43 durant la saison humide et 21 durant la saison sèche).

Le panel supérieur de la Figure 6-4 illustre les variations journalières moyennes des concentrations N_{50} , N_{80} et N_{100} obtenues les jours sans événement de FNP, séparément pour la saison sèche et pour la saison humide. Le panel intermédiaire illustre la variation journalière de ces mêmes concentrations calculées les jours pour lesquels on détecte un

évènement de FNP de type I à la station. Enfin, le panel inférieur illustre la variation journalière moyenne que l'on obtient en soustrayant les concentrations moyennes obtenues les jours sans FNP, et donc dues exclusivement aux particules transportées sur le site, à celles obtenues les jours présentant un évènement de type I. En faisant l'hypothèse que la contribution des particules non issues de la nucléation est semblable les jours avec et sans FNP, les valeurs présentées sur le panel inférieur donnent une estimation moyenne de la concentration en CCN exclusivement issus du processus de FNP. Durant la saison sèche, on observe que les jours sans FNP, la concentration en CCN augmente aux alentours de 9h30 pour atteindre son maximum aux alentours de 11h00, avec en moyenne 3847 cm^{-3} particules de diamètre supérieur à 50 nm et 1947 cm^{-3} particules de diamètre supérieur à 100 nm. Les jours présentant un évènement de type I, la concentration en CCN commence à augmenter plus tard, aux alentours de 10h00, et atteint également son maximum plus tard. Si l'on s'intéresse à la différence des concentrations obtenues les jours avec FNP de type I et sans FNP, il apparaît que les jours présentant un évènement de type I les concentrations en CCN observées sont principalement dues à des particules transportées jusqu'à environ 11h30, puis que la FNP apporte ensuite une contribution significative, jusqu'à environ 15h00 pour les particules supérieures à 80 nm et jusqu'à 20h pour les particules de diamètre inférieur. Les concentrations maximales en CCN issus de la FNP sont obtenues aux alentours de 13h30, avec des valeurs de l'ordre de 3453 cm^{-3} pour les particules de diamètre supérieur à 50 nm, 939 cm^{-3} pour les particules supérieures à 80 nm et 384 cm^{-3} pour les particules supérieures à 100 nm. Ces concentrations sont similaires à celles obtenues en ne prenant en compte que les particules transportées à la station, ce qui suggère que FNP et transport sont des sources de CCN d'intensités comparables durant la saison sèche.

Durant la saison humide, les concentrations en CCN sont plus faibles que durant la saison sèche, et ce quelles que soit les sources considérées. Les jours sans FNP, les concentrations en CCN augmentent à la même heure que durant la saison sèche mais atteignent leurs maximums plus tard, vers 13h00, avec des valeurs de l'ordre de 1550 cm^{-3} pour les particules de diamètre supérieur à 50 nm et 212 cm^{-3} pour les particules supérieures à 100 nm. Les jours présentant un évènement de FNP de type I, il apparaît que la

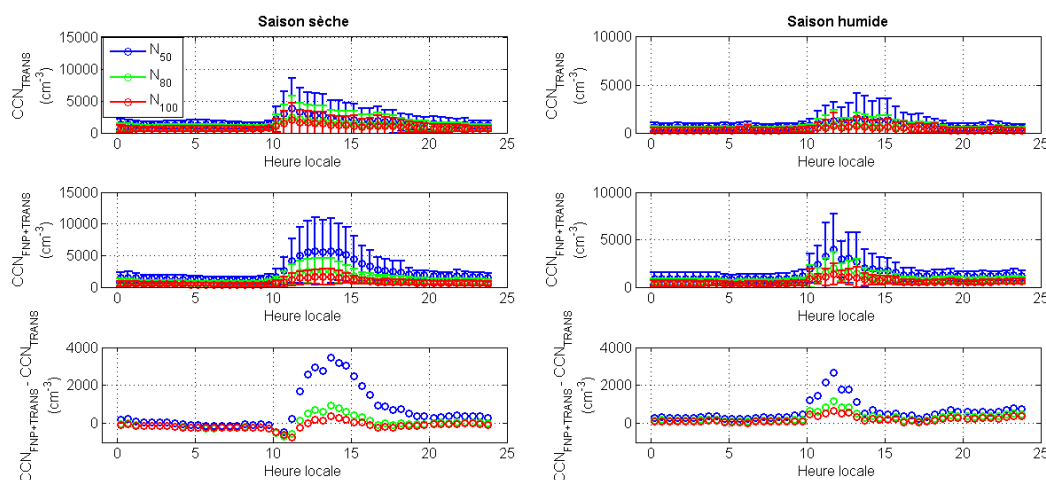


Figure 6-4 Variations journalières moyennes de la concentration en CCN pour les jours sans évènement de FNP (panel supérieur) et avec évènement de type I (panel intermédiaire) pour obtenir une estimation plus juste de la contribution de la FNP à la formation de CCN (panel inférieur).

concentration en CCN commence à augmenter à la même heure que durant la saison sèche, et comme la contribution maximale des particules transportées est détectée plus tard, les concentrations maximales en CCN issus de la FNP sont obtenues plus tôt que durant la saison sèche, aux alentours de 11h30. Ces concentrations maximales sont de l'ordre de 2682 cm^{-3} pour les particules de diamètre supérieur à 50 nm, 1153 cm^{-3} pour les particules supérieures à 80 nm et 657 cm^{-3} pour les particules supérieures à 100 nm. Ces valeurs sont globalement supérieures aux valeurs moyennes maximales des concentrations en particules mesurées les jours sans événement, et ce en particulier pour les particules de diamètre inférieur à 100 nm (1550 , 1153 et 633 cm^{-3} pour les particules supérieures à 50, 80 et 100 nm, respectivement). La FNP apparaît donc comme étant la source principale de CCN à CHC durant la saison humide.

Afin d'obtenir une nouvelle estimation de la production annuelle de CCN via le processus de FNP, nous avons repris les équations du type de l'équation 6-1 dans lesquelles nous avons introduit les concentrations moyennes corrigées et discutées précédemment. Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau 6-4.

Tableau 6-4 Estimation de la production moyenne de CCN durant l'année 2012 à Chacaltaya à partir de l'ensemble des événements de type I détectés et corrigée de la contribution des particules transportées sur le site.

	Prod₅₀ (cm⁻³)	Prod₈₀ (cm⁻³)	Prod₁₀₀ (cm⁻³)
Saison sèche	2.42×10^5	6.45×10^4	2.58×10^4
Saison humide	8.40×10^4	2.97×10^4	1.69×10^4
Année complète	3.26×10^5	9.42×10^4	4.27×10^4

Les productions de CCN corrigées de la contribution des particules transportées sur le site sont logiquement diminuées par rapport aux valeurs proposées dans le Tableau 6-3. Considérant l'année complète, il apparaît toutefois que le nombre de particules de diamètre supérieur à 50, 80 et 100 nm, issues de la FNP reste considérable comparé aux mesures rapportées dans la littérature pour d'autres sites.

II.3. Bilan de l'étude

Cette étude nous a permis, en premier lieu, de souligner la complexité de l'estimation de la contribution de la FNP à la formation de CCN. La rareté des mesures directes conduit à l'utilisation de méthodes de détermination indirectes qui reposent sur des critères et des hypothèses qui diffèrent éventuellement d'une étude à l'autre, limitant la comparaison quantitative des résultats.

Toutefois, les analyses menées à CHC suggèrent que la FNP, à travers les événements de type I, constitue une source significative de CCN. Il apparaît qu'une fraction plus importante des événements de type I détectés durant la saison humide contribue à la formation de CCN, probablement grâce aux GR plus élevés que durant la saison sèche, qui augmentent les chances des particules d'atteindre la taille de CCN. Le nombre absolu de CCN produit durant un événement diminue avec le diamètre, principalement à cause des phénomènes de coagulation. Au contraire, l'augmentation relative de la concentration en CCN consécutive à un événement de FNP est plus marquée pour les diamètres supérieurs,

auxquels correspondent des concentrations initiales plus faibles que pour les diamètres inférieurs.

Durant la saison sèche, la FNP représente une source d'intensité comparable au transport, alors que durant la saison humide, elle apparaît comme étant la source dominante, en particulier pour les particules inférieures à 100 nm. Ces résultats abondent dans le sens des prédictions des modèles, qui suggèrent que 30 à 70% des CCN pourraient être issus de la FNP (Spracklen et al., 2008; Merikanto et al., 2009). Ils confirment en particulier le fait que la FNP initiée à haute altitude constitue une source de CCN importante pour l'intégralité de la colonne atmosphérique.

Chapitre 7 Synthèse et perspectives

I. Synthèse

Les objectifs principaux de ces travaux de thèse étaient, à partir de nouvelles observations d'évènements de FNP à haute altitude, 1) d'analyser la répartition spatiale et temporelle de ces évènements, 2) d'en extraire les informations utiles pour améliorer notre compréhension des processus de nucléation et de croissance des nanoparticules dans ces conditions et 3) d'en évaluer l'impact en terme climatique, à travers leur participation à l'accroissement des concentrations en CCN.

Nos travaux ont, en premier lieu, permis d'apporter au travers du Chapitre 4 des éléments d'observation spécifiques aux différents environnements rencontrés, à la fois concernant la formation et la croissance des embryons.

L'analyse de 5 ans de mesures au PDD conduit à une fréquence de FNP moyenne de l'ordre de 30%, qui confirme les résultats précédemment obtenus à la station sur des périodes plus courtes (Boulon et al., 2011). On remarque toutefois qu'au PDD, la croissance des embryons vers des tailles de particules d'importance climatique est rarement observée (9% d'évènements de type Ia), probablement à cause de l'inhomogénéité des masses d'air échantillonnées qui proviennent alternativement de la CLA et de la TL et de la présence de nuages, fréquente à la station.

Boulon et al. (2011) ont montré que la nucléation était plus fréquente à haute altitude (PDD) par rapport aux basses altitudes (site de Opme, 600 m alt.). La moitié des cas de FNP détectés au PDD sont observés seulement à haute altitude, et correspondent à des jours pour lesquels la station est située au moins à l'interface CLA/TL. Au terme de l'étude de Boulon et al (2011), l'incertitude subsistait sur l'occurrence de la FNP en conditions de TL clairement identifiée. Plus généralement, la nucléation et la croissance de nouvelles particules ont rarement été observées en TL clairement identifiée depuis des stations de haute altitude dans la littérature, car la topographie complexe habituellement associée aux sites d'altitude engendre une circulation de vents de pente, et donc une influence des basses couches sur les mesures de jour. Malgré son altitude modeste, le PDD est un site qui permet d'échantillonner la TL de jour, dans certaines conditions atmosphériques, car c'est un sommet relativement isolé qui peut être contourné par les masses d'air de basses couches. Au cours du mois de Février 2012, les conditions atmosphériques propices à l'échantillonnage de la troposphère libre ont été rencontrées (températures très faibles, stratification élevée) pendant une période de 7 jours. Sur cette période, 5 évènements de FNP ont été détectés, levant l'ambiguïté sur la localisation de la nucléation par rapport à l'interface CLA/TL.

Les mesures effectuées à CHC, même si elles ne sont pas associées à des conditions de TL identifiées, nous ont permis d'obtenir de nouvelles observations de FNP à une altitude supérieure à celle du PDD, qui plus est dans l'hémisphère sud. Les 362 jours de données

analysés révèlent une fréquence de FNP remarquable de presque 64%, parmi les plus hautes rapportées dans la littérature. Cette fréquence est en particulier significativement plus élevée que celles obtenues pour les sites d'altitude Européens qui ont fait l'objet d'études au LaMP (2.7 fois plus élevée qu'au PDD (Rose et al., 2013) et 3.7 fois plus élevée qu'au Jungfraujoch (Boulon et al., 2010)). Une autre particularité du site Bolivien concerne l'occurrence fréquente d'évènements multiples au sein d'une même journée (jusqu'à 6 évènements successifs), rarement rapportée dans la littérature et observée sur 109 des 234 jours de FNP identifiés à CHC. La fréquence de FNP présente une variation saisonnière marquée, avec une valeur moyenne de 84.6% durant la saison sèche (Mai à Octobre), significativement plus élevée que celle obtenue durant la saison humide. Cette variation saisonnière marquée est probablement liée au rôle inhibiteur des nuages, qui sont plus fréquemment présents au-dessus de la station durant la saison humide.

On notera qu'à CHC, la croissance des particules est plus fréquemment observée qu'au PDD, avec 55% des évènements simples (ou placés en première position) de type I (36 et 14%, pour les évènements placés en deuxième et troisième position, respectivement). Le taux de formation total des embryons de 2 nm ne présente pas de variation saisonnière marquée mais des valeurs légèrement plus élevées durant la saison sèche (malgré une variabilité importante). Ce dernier résultat implique que la FNP est non seulement plus fréquente mais également légèrement plus intense durant la saison sèche. L'IIN médian calculé sur l'année à CHC est de 14.8%, compris entre les valeurs rapportées pour les sites du PDD et du Jungfraujoch. Lorsque l'on compare les IIN des différents sites d'altitude européens, on observe une croissance de la contribution des ions quasi linéaire avec l'altitude, alors que pour le site bolivien l'IIN se situe en dessous de ce que l'on attendrait à cette altitude si elle était homogène aux sites européens. Concernant le taux de croissance des particules, on observe qu'il présente des valeurs globalement plus élevées durant la saison humide, et ce en particulier pour la gamme de taille supérieure. Ce dernier constat montre que la croissance des particules est moins fréquemment observée durant la saison humide mais que lorsqu'elle a lieu, elle est plus rapide que durant la saison sèche. On observe enfin que les GR obtenus pour les évènements placés en seconde position lors d'évènements multiples sont en moyenne plus élevés que ceux obtenus pour les évènements simples ou placés en première position. Ceci indique que le flux d'espèces condensables augmente entre deux évènements successifs, permettant ainsi non seulement de surmonter l'augmentation du puits de condensation lié au premier évènement mais également d'assurer une croissance rapide des embryons.

L'utilisation de données aéroportées nous a finalement permis de confirmer que la nucléation était favorisée en altitude, comme déjà suggéré par Boulon et al. (2011), et qu'elle avait lieu au dessus de l'interface CLA/TL, comme suggéré par les mesures de Février 2012 au puy de Dôme. Dans la dernière partie du Chapitre 4, nous avons en effet étudié la FNP en atmosphère marine hauturière dans le bassin Méditerranéen à partir de mesures récoltées à bord de l'avion de recherche ATR 42. Nous avons dans un premier temps étudié l'extension verticale du processus au-dessus de la mer, à partir des données de la campagne HYMEX conduite à l'automne 2012. La grande majorité des valeurs significatives de N_{5-10} (concentration en particules de diamètre compris entre 5 et 10 nm), c'est-à-dire indicatrice de

l'occurrence d'un évènement de FNP, sont exclusivement obtenues au-dessus de 2000 m; c'est aussi principalement le cas pour N_{10-20} (concentration en particules de diamètre compris entre 10 et 20 nm). Ces premiers résultats suggèrent que la FNP serait préférentiellement initiée au-dessus de 2000 m, contrairement à ce qui a déjà pu être observé en mer du Nord (Crumeyrolle et al., 2010). Il apparaît en outre que les masses d'air de sud, exemptes d'influence anthropique récente, seraient plus favorables, en termes de fréquence, à l'obtention de valeurs significatives de N_{5-10} , alors que ce serait les masses d'air d'ouest dans le cas de N_{10-20} .

L'étude de la croissance de ces particules, au-delà de 20 nm, a ensuite été réalisée à travers l'analyse des distributions en taille mesurées par le SMPS et l'identification des modes représentatifs de ces distributions. Cette analyse nous a permis de mettre en évidence le fait que les particules étaient, après leur formation entre 2000 et 3000 m, transportées verticalement vers le haut et éventuellement vers le bas lors de leur croissance. Dans les basses couches, les concentrations du mode nucléation suggèrent la présence d'une source complémentaire de particules fines.

Les données obtenues durant HYMEX montrent également que lors de certains vols, la FNP peut être observée sur des zones dont l'étendue atteint plusieurs centaines de kilomètres. Afin d'approfondir cette analyse de l'extension horizontale du processus, nous avons utilisé les données recueillies durant la campagne CHARMEX, conduite dans le bassin Méditerranéen à l'été 2013. Durant les 41 jours de campagne, trois périodes de FNP, chacune étendue sur plusieurs jours, ont été détectées, durant lesquelles 4 évènements ont été observés à la fois aux stations au sol de Ersa (Corse) et Cap Es Pinar (Majorque), et 2 évènements ont été vus depuis l'ATR-42 et depuis Ersa simultanément. L'analyse des évènements détectés depuis l'avion et à Ersa nous a permis de mettre en avant deux types d'évènement : le 30 Juillet, il apparaît que la FNP est initiée au dessus du continent, et que les particules sont ensuite advectées vers Ersa, alors que le 1^{er} Août la FNP détectée par l'avion semble clairement être initiée au dessus de la mer. Nous avons ensuite étudié 3 des 4 évènements communs aux deux stations, avec un intérêt particulier pour l'évolution temporelle du processus de FNP en deux endroits distincts et séparés de plusieurs centaines de kilomètres. Cette analyse nous a permis de montrer que la FNP pouvait à priori être initiée plus ou moins simultanément au dessus de la mer sur une large partie du bassin Méditerranéen, et qu'en particulier l'origine des masses d'air échantillonnées ne semblait pas être déterminante dans l'initiation du processus. Toutefois ces conclusions ne reposant que sur un nombre restreint de cas d'étude, il faudrait idéalement conduire une analyse similaire sur une base de données élargie, à la fois temporellement et spatialement.

Nous avons ainsi montré à travers le Chapitre 4 que la FNP n'était pas un processus anecdotique à haute altitude, à la fois en termes de fréquence et d'étendue spatiale. Dans certains environnements, à l'image de CHC, la FNP est très fréquente par rapport à ce qui est rapporté dans la littérature pour les stations de basse altitude, et l'analyse de l'extension verticale du processus dans HYMEX montre que la FNP est favorisée en altitude. Nous avons également obtenu des indices sur les mécanismes éventuels qui seraient propres à la haute troposphère, à l'image des IIN élevés qui suggèrent une implication accrue des ions

par rapport aux sites de basse altitude. Dans le Chapitre 5 de ce manuscrit nous nous sommes attachés à analyser plus en avant les paramètres environnementaux propres à la haute altitude qui pourraient expliquer les fréquences de FNP accrues.

A partir des mesures obtenues au PDD, nous avons dans un premier temps analysé le rôle de la charge des embryons dans le processus de nucléation. Nous nous sommes d'abord focalisés sur le comportement des embryons chargés (0.8 – 1.9 nm) en ciel clair en utilisant la base de données long-terme. On remarque pour les embryons positifs une variation journalière de la concentration les jours de FNP, avec des valeurs plus élevées en milieu de journée, qui n'est pas observée pour les embryons négatifs, ni les jours sans FNP. Ces observations indiquent une implication potentiellement différente des embryons dans le processus de nucléation en fonction de leur charge, qui n'est pas systématiquement observée dans la littérature (ex : Hõrrak et al., 2008 ; Enghoff and Svensmark, 2008). L'étude des sources d'embryons positifs par deux méthodes différentes nous a permis de montrer que les concentrations en excès détectées les jours de nucléation ne peuvent pas être expliquées par les sources classiques d'ions (radon et rayonnement externe), suggérant qu'il pourrait exister une source complémentaire que nous n'avons pas pris en compte. L'étude focalisée sur le mois de Février 2012 au PDD a permis de caractériser finement la FNP en TL, région de l'atmosphère habituellement peu accessible. Les résultats mettent en avant la domination des embryons neutres (1 – 2.5 nm) dans les premières étapes de la nucléation. Les taux de formation totaux des embryons de 1.5 nm sont en effet 40 fois supérieur à ceux des embryons chargés, et la concentration en embryons neutres est en moyenne 6 fois plus élevée que celle des embryons chargés durant le pic de nucléation. Il apparaît en outre qu'à la fois les taux de formation et de croissance des embryons présentent une forte variabilité d'un évènement à l'autre; contrairement au taux de croissance, on observe une diminution du taux de formation des particules avec leur taille, qui s'explique principalement par la coagulation des embryons. Toutefois, ce type de résultat ayant déjà été observé à basse altitude (Kulmala et al., 2013), il ne semble pas être caractéristique de la TL.

La compréhension du processus de nucléation passe par la connaissance de la nature chimique des espèces impliquées. Nous n'avons pas de mesure directe de la composition chimique des embryons, mais des indications indirectes sur les composés impliqués. La première étude que nous avons conduite s'est intéressée au rôle joué par l'acide sulfurique dans la nucléation en TL au PDD. Les résultats obtenus contrastent avec les résultats issus des expériences menées en chambre de simulation et qui suggèrent que le mécanisme de nucléation binaire pourrait expliquer la nucléation à haute altitude (Sipilä et al., 2010; Kirkby et al., 2011). En effet, la nucléation en TL au PDD ne semble pas être significativement favorisée par la présence d'acide sulfurique seul, et il en va de même pour la concentration en embryons formés. Ces résultats sont par contre en accord avec des observations récentes au Jungfraujoch (Boulon et al., 2010). En ce qui concerne la FNP en atmosphère marine, nous avons utilisé des enceintes semi contrôlées, les mésocosmes, qui nous ont permis, grâce à une instrumentation adaptée (PTR-MS et AMS), de connaître la composition des phases gazeuse et particulaire lors du déclenchement de la FNP en atmosphère marine. Nous avons pu montrer qu'à partir d'un certain seuil de concentration, la présence de composés iodés semblait favoriser la formation de nouveaux embryons. Nous avons également remarqué

qu'un enrichissement en COV de la phase gazeuse, provoqué par une augmentation artificielle de l'activité biologique dans l'eau, n'avait pas d'impact sur la nucléation ni sur la FNP.

La présence de précurseurs gazeux appropriés et en quantité suffisante apparaît comme un paramètre déterminant dans le déclenchement et le déroulement de la FNP, à travers leur participation à la croissance des embryons formés par nucléation vers des tailles de particules viables. A CHC, nous avons montré qu'à la fois le déclenchement de la FNP et l'occurrence d'évènements multiples étaient favorisés dans des masses d'air océaniques. Au contraire, la croissance des particules semble plus rapide dans les masses d'air ayant voyagé au-dessus du bassin Amazonien. On suppose, étant donné la source importante de COV biogéniques que représente la forêt Amazonienne (Jacob and Wofsy, 1988; Zimmerman et al., 1988), que ce sont ces composés, ou leurs produits d'oxydation, qui pourraient expliquer les taux de croissance élevés détectés dans les masses d'air Amazoniennes.

Malgré la diversité des environnements rencontrés, il ressort des conclusions communes aux différentes analyses. La première, qui apporte une explication aux fréquences de FNP élevées rapportées en altitude, est la faiblesse du puits de condensation, dont les valeurs diminuent sensiblement avec l'altitude au-delà de 1000 m. Deux cas d'étude issus des bases de données du PDD et de HYMEX nous ont toutefois permis d'illustrer le fait que le puits de condensation n'est qu'un des nombreux éléments qui conditionnent l'apparition de nouvelles particules : parmi les observations de haute altitude pour lesquelles le puits de condensation est faible vis-à-vis des basses altitudes, on note qu'une augmentation du CS semble pouvoir favoriser le déclenchement et le déroulement de la FNP. Au sein des masses d'air d'altitude donc, le CS n'apparaît plus comme un paramètre limitant mais est souvent associé à un apport supplémentaire de précurseurs gazeux, comme précédemment suggéré par Boulon et al. (2010). De manière générale, les études menées dans le cadre de cette thèse, conjointement à des études précédentes, montrent que la FNP est favorisée par un CS diminué les jours d'évènement à basse altitude (<1000 m) alors que pour les altitudes supérieures, on observe globalement des valeurs de CS plus élevées les jours d'évènement (Manninen et al., 2010).

On relève également dans les différentes études proposées de nombreux indices qui semblent confirmer l'indépendance des deux étapes du processus de FNP (Yli-Juuti et al., 2011). En particulier, les grandeurs caractéristiques de l'étape de nucléation (fréquence de nucléation et taux de formation des embryons) présentent des maxima qui ne coïncident pas avec l'obtention des taux de croissances les plus élevés, que ce soit temporellement (ex : CHC), spatialement (ex : HYMEX) ou en termes d'origine de masses d'air (ex : CHC). Ainsi, il y a fort à penser que la formation et la croissance des embryons sont gouvernées par des mécanismes physiques et des espèces chimiques différents. Concernant l'étape de croissance, une autre caractéristique commune à plusieurs sites (PDD et CHC), et qui vient confirmer une tendance observée dans la littérature (Yli-Juuti et al., 2011), réside dans l'augmentation du taux de croissance avec le diamètre des particules, qui implique une augmentation de la quantité de gaz condensables au cours de la journée.

Nous avons montré au travers du Chapitre 5 qu'à haute altitude le processus de FNP présentait des caractéristiques propres à chaque environnement, en particulier en termes de précurseurs gazeux. Au contraire, la domination des embryons neutres dans l'étape de nucléation pourrait être une propriété plus générale, également rapportée à basse altitude (Kulmala et al., 2013). Une particularité commune à l'ensemble des sites de haute troposphère réside dans les valeurs de CS diminuées par rapport aux stations de basse altitude qui semblent favoriser la FNP. Les fréquences de FNP élevées observées en haute troposphère laissent supposer que cette partie de l'atmosphère pourrait être le lieu de formation d'un nombre important de CCN. Afin d'évaluer cette hypothèse, précédemment suggérée par des études de modélisations (Spracklen et al., 2008 ; Merikanto et al., 2009 ; Makkonen et al., 2012), nous avons, dans le Chapitre 6, étudié l'impact de la FNP sur la formation de CCN à CHC.

Les observations menées à CHC montrent que la FNP contribue de manière significative voire majoritaire (suivant les saisons) à la concentration en CCN à haute altitude sur cette station. Pour mener cette étude, nous avons mis en place une méthode d'analyse indirecte inspirée de la littérature (Lihavainen et al., 2003) qui permet, à partir des données SMPS, d'estimer pour les événements de type I, la contribution de la FNP à la formation de CCN. De manière originale, en complément de la méthode proposée dans la littérature, nous avons pris en compte la contribution des particules non issues de la nucléation dans les concentrations en CCN. Les résultats de cette étude montrent que 68% des 95 événements de type I analysés contribuent à la formation de CCN. On observe que le nombre de CCN produits au cours d'un événement de FNP diminue avec la taille des particules, principalement à cause des phénomènes de coagulation. Au contraire, l'augmentation relative de la concentration en CCN consécutive à un événement de FNP augmente avec le diamètre, atteignant 1112% pour les particules supérieures à 100 nm. Lorsque l'on compare les contributions de la FNP et des particules transportées à la station à la population de CCN, il apparaît que les deux sources sont d'intensités similaires durant la saison sèche mais que c'est la FNP qui contribue majoritairement aux CCN présents à haute altitude durant la saison humide. De plus, les estimations du nombre de CCN formés par nucléation sur l'année à CHC sont significativement supérieures aux valeurs rapportées pour d'autres sites dans la littérature.

II. Perspectives

Les différents travaux que nous avons présentés au travers de ce manuscrit nous ont permis d'obtenir des éléments qui contribuent à améliorer notre connaissance de la FNP en atmosphère naturelle. Toutefois, de nombreuses questions subsistent, parmi lesquelles l'identité des précurseurs gazeux impliqués dans les processus de nucléation et de croissance. En effet, si nous avons apporté, à partir de mesures de la composition chimique de la phase gaz, des indices concernant l'implication ou non d'espèces chimiques en fonction des environnements étudiés, c'est la mesure directe de la composition chimique des embryons qui pourrait nous permettre de réellement connaître les précurseurs gazeux de la nucléation, et éventuellement les mécanismes de formation initiale des embryons. Une instrumentation en perpétuel développement permet d'approcher de plus en plus cette information pour les embryons chargés. Des mesures de la composition chimique partielle

des embryons chargés ont été conduites au puy de Dôme sur une courte période durant l'hiver 2012 à l'aide d'un Api-Tof (Atmospheric pressure interface – Time of Flight) par une équipe de chercheurs Finlandais du groupe de Markku Kulmala. La Figure 7-1 illustre les résultats obtenus le 03 Février à 12 :00 UTC alors que le PDD se trouvait dans la partie supérieure de la CLA. De manière simplifiée, la présence de points noirs indique la présence de composés chimiques encore non identifiés dans les embryons de haute altitude. D'après les chercheurs Finlandais, le nombre de ces composés non identifiés est très inférieur à celui habituellement mesuré en CLA. Les points rouges indiquent la présence d'embryons constitués exclusivement de molécules d'acide sulfurique, dont le nombre est croissant à mesure que l'on se déplace vers la droite sur la ligne rouge, comme indiqué sur la figure. Enfin, les points de couleur verte à violette indiquent la présence d'embryons qui contiennent une ou plusieurs molécules d'acide sulfurique auxquelles sont venues se greffer des molécules d'ammoniaque, et ce d'autant plus que l'on se déplace vers le haut sur les lignes de couleur, comme indiqué sur la figure. Le diamètre des disques donne en complément une indication du nombre d'embryons observés pour une composition donnée. Il apparaît ainsi sur la Figure 7-1 que l'on détecte au PDD des embryons constitués d'acide sulfurique et d'ammoniaque et on observe en particulier qu'au-delà de 4 molécules d'acide sulfurique, l'ajout d'une molécule supplémentaire d'acide ne peut se faire sans l'ajout préliminaire d'une molécule d'ammoniaque. Ainsi, en plus d'obtenir une information sur la composition chimique des embryons, on apporte une indication sur le déroulement de la formation de ces derniers en illustrant directement le fait que l'acide sulfurique est stabilisé par une base lors de la formation de l'embryon. C'est ce type de mesure qu'il faudrait conduire au PDD sur une période étendue et idéalement dans des environnements variés tels que CHC ou en atmosphère marine, afin d'obtenir des informations sur la variabilité des compositions chimiques des embryons, et indirectement des mécanismes de nucléation, en

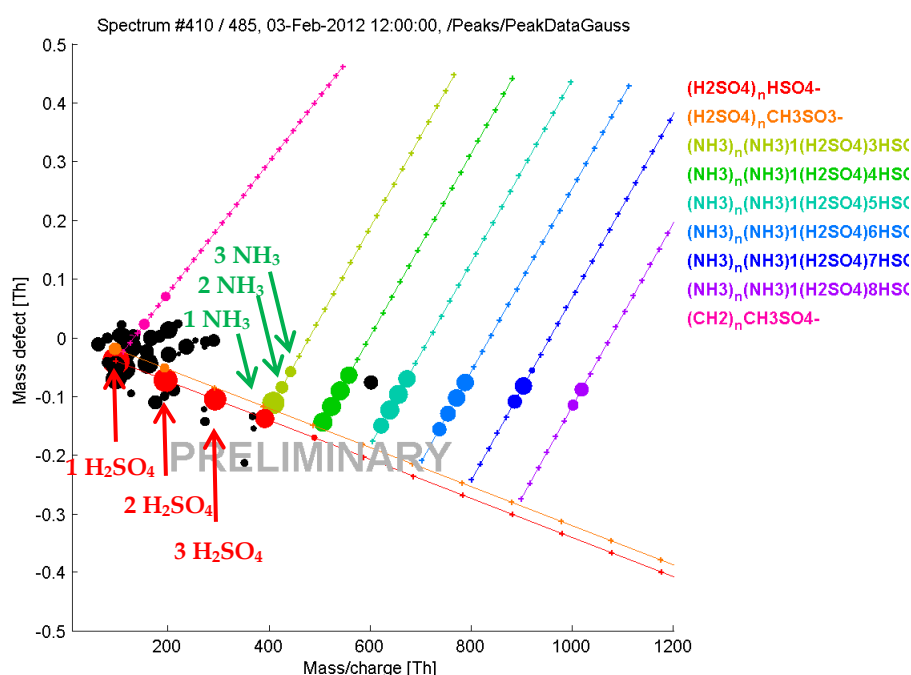


Figure 7-1 Composition des embryons chargés détectés au PDD le 03 Février 2012 à 12 :0 UTC.

fonction du lieu de mesure, et plus particulièrement de l'altitude. Des indices montrant des compositions chimiques différentes ont en effet été obtenus au PDD en fonction de la hauteur de la CLA durant l'hiver 2012.

Nous avons également à plusieurs reprises essayé d'estimer la zone sur laquelle était initiée la nucléation en amont du lieu de mesure. L'utilisation d'un GR unique, et qui plus est le plus élevé, nous a conduit à obtenir des estimations basses des zones de déclenchement de la nucléation. Un nouvel outil dédié à ce type d'étude, NanoMap, a récemment été développé par Kristensson et al. (2014). Il fait appel, comme nous l'avons fait, à l'utilisation des rétro trajectoires des masses d'air calculées avec HYSPLIT, mais contrairement à la méthode que nous avons employée, NanoMap n'est pas basé sur l'utilisation de GR. C'est un avantage car on peut ainsi s'affranchir des variations du GR observées avec la taille des particules et éventuellement des variations temporelles et géographiques. Les données d'entrée principales nécessaires à la détermination de la zone de déclenchement de la nucléation par NanoMap sont : le temps de début et de fin de formation des embryons de plus petite taille et le temps de fin de croissance des particules, qui peut éventuellement être obtenu sur les jours suivant le jour de déclenchement de l'évènement. Cette dernière donnée, qui détermine directement le lieu d'initiation le plus éloigné de la station de mesure, semble être la plus critique à déterminer, en particulier pour les sites d'altitude souvent caractérisés par une inhomogénéité des masses d'air. Toutefois, l'application de cette méthode aux différents jeux de données présentés dans ce manuscrit permettrait d'évaluer le degré d'adéquation avec la méthode que nous avons employée, et éventuellement de fournir une incertitude sur l'étendue des zones proposées.

Dans le cadre du projet CHARMEX, là encore pour répondre à la problématique de l'étendue spatiale de la nucléation, il serait envisageable de compléter la base de données que nous avons utilisée par les mesures de deux stations supplémentaires au sol, à savoir Lampedusa, située au large de la côte est de la Tunisie, et Finokalia, en Crète. La prise en compte de ces mesures pourrait permettre de compléter les informations que nous avons déjà sur le bassin ouest avec des informations sur la partie sud et est du bassin Méditerranéen, et connaître ainsi les limites de l'extension horizontale du phénomène de FNP sur une large partie de la zone Méditerranéenne.

Enfin, concernant l'impact plus global de la FNP sur la formation des CCN, une étude similaire à celle conduite sur les données de Bolivie pourrait être menée au PDD. Si à la fois la nucléation et la croissance des particules sont moins fréquemment observées au PDD qu'à CHC, sous entendant une contribution plus faible de la FNP à la formation de CCN, la station du PDD dispose d'une chambre CCN en fonctionnement permanent depuis début 2014. En plus d'apporter une caractérisation du site, l'utilisation des mesures de la chambre et l'application en parallèle de la méthode indirecte pourraient permettre d'évaluer la pertinence de cette méthode.

De manière générale, il est nécessaire dans le futur de poursuivre l'installation de stations dans des environnements variés permettant des mesures sur le long terme afin de pouvoir, comme nous l'avons fait ici, détecter les particularités du processus de FNP propres à chaque environnement, et également identifier les caractéristiques du processus communes

à tous les sites, qui sont indicatrices des mécanismes à la base du déroulement de la FNP. En complément de ces observations, des expériences en chambre de simulation ou en milieux semi contrôlés, à l'image des mésocosmes, doivent être menées afin de pouvoir tester l'influence de différents paramètres sur le déroulement de la FNP et améliorer notre compréhension du processus. Des études de modélisation, qui permettent également d'identifier les mécanismes et paramètres qui gouvernent directement la FNP, devraient être conduites en parallèle, à l'image des travaux précédemment conduit au LaMP en collaboration avec le Max Plank Institute de Hambourg. Dans le cadre de cette collaboration, un module de microphysique de l'aérosol existant (M7, Vignati et al., 2004) a été adapté à l'étude de la FNP et utilisé en particulier pour reproduire des expériences de nucléation de terpènes conduites en chambre de simulation (Boulon et al., en prep.). Des différences sont détectées entre les observations et les sorties du modèle, ce qui laisse entendre que des développements sont encore requis dans le module de FNP. L'amélioration de cet outil constitue ainsi un axe supplémentaire de recherche pour les années à venir.

Bibliographie

Ahlm, L., Julin, J., Fountoukis, C., Pandis, S. N. and Riipinen, I.: Particle number concentrations over Europe in 2030: the role of emissions and new particle formation, *Atmos Chem Phys*, 13(20), 10271–10283, doi:10.5194/acp-13-10271-2013, 2013.

Aitken, J. A.: On some nuclei of cloudy condensation, *Trans. R. Soc. XXXIX*, 1897.

Albrecht, B. A.: Aerosols, cloud microphysics, and fractional cloudiness, *Science*, 245(4923), 1227–1230, 1989.

Andreae, M. O., Jones, C. D. and Cox, P. M.: Strong present-day aerosol cooling implies a hot future, *Nature*, 435(7046), 1187–1190, doi:10.1038/nature03671, 2005.

Andreae, M. O., Rosenfeld, D., Artaxo, P., Costa, A. A., Frank, G. P., Longo, K. M. and Silva-Dias, M. a. F.: Smoking Rain Clouds over the Amazon, *Science*, 303(5662), 1337–1342, doi:10.1126/science.1092779, 2004.

Asmi, A., Wiedensohler, A., Laj, P., Fjaeraa, A.-M., Sellegri, K., Birmili, W., Weingartner, E., Baltensperger, U., Zdimal, V., Zikova, N., Putaud, J.-P., Marinoni, A., Tunved, P., Hansson, H.-C., Fiebig, M., Kivekäs, N., Lihavainen, H., Asmi, E., Ulevicius, V., Aalto, P. P., Swietlicki, E., Kristensson, A., Mihalopoulos, N., Kalivitis, N., Kalapov, I., Kiss, G., de Leeuw, G., Henzing, B., Harrison, R. M., Beddows, D., O'Dowd, C., Jennings, S. G., Flentje, H., Weinhold, K., Meinhardt, F., Ries, L. and Kulmala, M.: Number size distributions and seasonality of submicron particles in Europe 2008–2009, *Atmos Chem Phys*, 11(11), 5505–5538, doi:10.5194/acp-11-5505-2011, 2011a.

Asmi, E., Freney, E., Hervo, M., Picard, D., Rose, C., Colomb, A. and Sellegri, K.: Aerosol cloud activation in summer and winter at puy-de-Dôme high altitude site in France, *Atmos Chem Phys*, 12(23), 11589–11607, doi:10.5194/acp-12-11589-2012, 2012.

Asmi, E., Frey, A., Virkkula, A., Ehn, M., Manninen, H. E., Timonen, H., Tolonen-Kivimäki, O., Aurela, M., Hillamo, R. and Kulmala, M.: Hygroscopicity and chemical composition of Antarctic sub-micrometre aerosol particles and observations of new particle formation, *Atmos Chem Phys*, 10(9), 4253–4271, doi:10.5194/acp-10-4253-2010, 2010.

Asmi, E., Kivekäs, N., Kerminen, V.-M., Komppula, M., Hyvärinen, A.-P., Hatakka, J., Viisanen, Y. and Lihavainen, H.: Secondary new particle formation in Northern Finland Pallas site between the years 2000 and 2010, *Atmos Chem Phys*, 11(24), 12959–12972, doi:10.5194/acp-11-12959-2011, 2011b.

Asmi, E., Sipilä, M., Manninen, H. E., Vanhanen, J., Lehtipalo, K., Gagné, S., Neitola, K., Mirme, A., Mirme, S., Tamm, E., Uin, J., Komsaare, K., Attoui, M. and Kulmala, M.: Results of the first air ion spectrometer calibration and intercomparison workshop, *Atmos Chem Phys*, 9(1), 141–154, doi:10.5194/acp-9-141-2009, 2009.

Baars, H., Ansmann, A., Engelmann, R. and Althausen, D.: Continuous monitoring of the boundary-layer top with lidar, *Atmos Chem Phys*, 8, 7281–7296, 2008.

Barriopedro, D., Fischer, E. M., Luterbacher, J., Trigo, R. M. and Garcia-Herrera, R.: The Hot Summer of 2010: Redrawing the Temperature Record Map of Europe, *Science*, 332(6026), 220–224, doi:10.1126/science.1201224, 2011.

Becker, R. and Döring, W.: Kinetische Behandlung der Keimbildung in

übersättigten Dämpfen, *Ann. Phys.*, 416(8), 719–752, doi:10.1002/andp.19354160806, 1935.

Beddows, D. C. S., Dall'Osto, M., Harrison, R. M., Kulmala, M., Asmi, A., Wiedensohler, A., Laj, P., Fjaeraa, A. M., Sellegri, K., Birmili, W., Bukowiecki, N., Weingartner, E., Baltensperger, U., Zdimal, V., Zikova, N., Putaud, J.-P., Marinoni, A., Tunved, P., Hansson, H.-C., Fiebig, M., Kivekäs, N., Swietlicki, E., Lihavainen, H., Asmi, E., Ulevicius, V., Aalto, P. P., Mihalopoulos, N., Kalivitis, N., Kalapov, I., Kiss, G., de Leeuw, G., Henzing, B., O'Dowd, C., Jennings, S. G., Flentje, H., Meinhardt, F., Ries, L., Denier van der Gon, H. A. C. and Visschedijk, A. J. H.: Variations in tropospheric submicron particle size distributions across the European continent 2008–2009, *Atmos Chem Phys*, 14(8), 4327–4348, doi:10.5194/acp-14-4327-2014, 2014.

Benson, D. R., Erupe, M. E. and Lee, S.-H.: Laboratory-measured H₂SO₄-H₂O-NH₃ ternary homogeneous nucleation rates: Initial observations, *Geophys. Res. Lett.*, 36(15), L15818, doi:10.1029/2009GL038728, 2009.

Benson, D. R., Li-Hao Young, Shan-Hu Lee, Campos, T. L., Rogers, D. C. and Jensen, J.: The effects of air mass history on new particle formation in the free troposphere: case studies, *Atmos Chem Phys*, 8(12), 3015–3024, doi:10.5194/acp-8-3015-2008, 2008.

Berndt, T., Böge, O., Stratmann, F., Heintzenberg, J. and Kulmala, M.: Rapid Formation of Sulfuric Acid Particles at Near-Atmospheric Conditions, *Science*, 307(5710), 698–700, doi:10.1126/science.1104054, 2005.

Berndt, T., Stratmann, F., Sipilä, M., Vanhanen, J., Petäjä, T., Mikkilä, J., Grüner, A., Spindler, G., Lee Mauldin III, R., Curtius, J., Kulmala, M. and Heintzenberg, J.: Laboratory study on new

particle formation from the reaction OH + SO₂: influence of experimental conditions, H₂O vapour, NH₃ and the amine tert-butylamine on the overall process, *Atmos Chem Phys*, 10(15), 7101–7116, doi:10.5194/acp-10-7101-2010, 2010.

Biraud, S., Ciais, P., Ramonet, M., Simmonds, P., Kazan, V., Monfray, P., O'Doherty, S., Spain, T. G. and Jennings, S. G.: European greenhouse gas emissions estimated from continuous atmospheric measurements and radon 222 at Mace Head, Ireland, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 105(D1), 1351–1366, doi:10.1029/1999JD900821, 2000.

Birmili, W., Berresheim, H., Plass-Dülmer, C., Elste, T., Gilge, S., Wiedensohler, A. and Uhrner, U.: The Hohenpeissenberg aerosol formation experiment (HAFEX): a long-term study including size-resolved aerosol, H₂SO₄, OH, and monoterpenes measurements, *Atmos Chem Phys*, 3(2), 361–376, doi:10.5194/acp-3-361-2003, 2003.

Bond, T. C., Anderson, T. L. and Campbell, D.: Calibration and intercomparison of filter-based measurements of visible light absorption by aerosols, *Aerosol Sci. Technol.*, 30(6), 582–600, 1999.

Boulon, J., Sellegri, K., Hervo, M., Picard, D., Pichon, J.-M., Fréville, P. and Laj, P.: Investigation of nucleation events vertical extent: a long term study at two different altitude sites, *Atmos Chem Phys*, 11(12), 5625–5639, doi:10.5194/acp-11-5625-2011, 2011.

Boulon, J., Sellegri, K., Venzac, H., Picard, D., Weingartner, E., Wehrle, G., Collaud Coen, M., Bütikofer, R., Flückiger, E., Baltensperger, U. and Laj, P.: New particle formation and ultrafine charged aerosol climatology at a high altitude site in the Alps (Jungfraujoch, 3580 m a.s.l., Switzerland), *Atmos Chem Phys*, 10(19), 9333–9349, doi:10.5194/acp-10-9333-2010, 2010.

- Bourcier, L., Sellegri, K., Chausse, P., Pichon, J. M. and Laj, P.: Seasonal variation of water-soluble inorganic components in aerosol size-segregated at the puy de Dôme station (1,465 m a.s.l.), France, *J. Atmospheric Chem.*, 69(1), 47–66, doi:10.1007/s10874-012-9229-2, 2012.
- Boy, M., Petäjä, T., Dal Maso, M., Rannik, Ü., Rinne, J., Aalto, P., Laaksonen, A., Vaattovaara, P., Joutsensaari, J., Hoffmann, T., Warnke, J., Apostolaki, M., Stephanou, E. G., Tsapakis, M., Kouvarakis, A., Pio, C., Carvalho, A., Römpp, A., Moortgat, G., Spirig, C., Guenther, A., Greenberg, J., Ciccioli, P. and Kulmala, M.: Overview of the field measurement campaign in Hyytiälä, August 2001 in the framework of the EU project OSOA, *Atmos Chem Phys*, 4(3), 657–678, doi:10.5194/acp-4-657-2004, 2004.
- Brock, C. A., Trainer, M., Ryerson, T. B., Neuman, J. A., Parrish, D. D., Holloway, J. S., Nicks, D. K., Frost, G. J., Hübler, G., Fehsenfeld, F. C., Wilson, J. C., Reeves, J. M., Lafleur, B. G., Hilbert, H., Atlas, E. L., Donnelly, S. G., Schauffler, S. M., Stroud, V. R. and Wiedinmyer, C.: Particle growth in urban and industrial plumes in Texas, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 108(D3), 4111, doi:10.1029/2002JD002746, 2003.
- Brooks, I. M.: Finding Boundary Layer Top: Application of a Wavelet Covariance Transform to Lidar Backscatter Profiles, *J. Atmospheric Ocean. Technol.*, 20(8), 1092–1105, 2003.
- Brus, D., Neitola, K., Hyvärinen, A.-P., Petäjä, T., Vanhanen, J., Sipilä, M., Paasonen, P., Kulmala, M. and Lihavainen, H.: Homogenous nucleation of sulfuric acid and water at close to atmospherically relevant conditions, *Atmos Chem Phys*, 11(11), 5277–5287, doi:10.5194/acp-11-5277-2011, 2011.
- Chalmers, J. A.: Atmospheric electricity, Pergamon Press., 1967.
- Champion, A. J., Hodges, K. I., Bengtsson, L. O., Keenlyside, N. S. and Esch, M.: Impact of increasing resolution and a warmer climate on extreme weather from Northern Hemisphere extratropical cyclones, *Tellus A*, 63(5), doi:10.3402/tellusa.v63i5.15876, 2011.
- Charlson, R. J., Langner, J., Rodhe, H., Leovy, C. B. and Warren, S. G.: Perturbation of the northern hemisphere radiative balance by backscattering from anthropogenic sulfate aerosols*, *Tellus A*, 43(4), 152–163, 1991.
- Charlson, R. J., Schwartz, S. E., Hales, J. M., Cess, R. D., COAKLEY, jr J., Hansen, J. E. and Hofmann, D. J.: Climate forcing by anthropogenic aerosols, *Science*, 255(5043), 423–430, 1992.
- Clarke, A. D., Varner, J. L., Eisele, F., Mauldin, R. L., Tanner, D. and Litchy, M.: Particle production in the remote marine atmosphere: Cloud outflow and subsidence during ACE 1, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 103(D13), 16397–16409, doi:10.1029/97JD02987, 1998.
- Creamean, J. M., Ault, A. P., Ten Hoeve, J. E., Jacobson, M. Z., Roberts, G. C. and Prather, K. A.: Measurements of aerosol chemistry during new particle formation events at a remote rural mountain site, *Environ. Sci. Technol.*, 45(19), 8208–8216, 2011.
- Crumeyrolle, S., Manninen, H. E., Sellegri, K., Roberts, G., Gomes, L., Kulmala, M., Weigel, R., Laj, P. and Schwarzenboeck, A.: New particle formation events measured on board the ATR-42 aircraft during the EUCAARI campaign, *Atmos Chem Phys*, 10(14), 6721–6735, doi:10.5194/acp-10-6721-2010, 2010.
- Davidson, E. A. and Artaxo, P.: Globally significant changes in biological processes of the Amazon Basin: results of the Large-scale Biosphere–Atmosphere Experiment,

- Glob. Change Biol., 10(5), 519–529, doi:10.1111/j.1529-8817.2003.00779.x, 2004.
- Dhanorkar, S. and Kamra, A. K.: Diurnal variation of ionization rate close to ground, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 99(D9), 18523–18526, doi:10.1029/94JD01335, 1994.
- Dickinson, R. E.: Solar variability and the lower atmosphere, *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, 56(12), 1240–1248, 1975.
- Donaldson, K., Li, X. . and MacNee, W.: Ultrafine (nanometre) particle mediated lung injury, *J. Aerosol Sci.*, 29(5–6), 553–560, doi:10.1016/S0021-8502(97)00464-3, 1998.
- Donaldson, K., Stone, V., Gilmour, P. S., Brown, D. M. and MacNee, W.: Ultrafine particles: mechanisms of lung injury, *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Eng. Sci.*, 358(1775), 2741–2749, doi:10.1098/rsta.2000.0681, 2000.
- Draxler, R. R. and Rolph, G. D.: HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY website (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>), 2003.
- Drebszok, K., Wyrwa, A. and Blanc, I.: Estimating the loss of life expectancy attributable to PM_{2.5} emissions in Europe with high resolution modelling, 2012.
- Drewnick, F., Hings, S. S., DeCarlo, P., Jayne, J. T., Gonin, M., Fuhrer, K., Weimer, S., Jimenez, J. L., Demerjian, K. L., Borrmann, S. and Worsnop, D. R.: A New Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer (TOF-AMS)—Instrument Description and First Field Deployment, *Aerosol Sci. Technol.*, 39(7), 637–658, doi:10.1080/02786820500182040, 2005.
- Du, H., Nadykto, A. B. and Yu, F.: Quantum-mechanical solution to fundamental problems of classical theory of water vapor nucleation, *Phys. Rev. E*, 79(2), 021604, doi:10.1103/PhysRevE.79.021604, 2009.
- Duplissy, J., Gysel, M., Sjogren, S., Meyer, N., Good, N., Kammermann, L., Michaud, V., Weigel, R., Martins dos Santos, S., Gruening, C., Villani, P., Laj, P., Sellegri, K., Metzger, A., McFiggans, G. B., Wehrle, G., Richter, R., Dommen, J., Ristovski, Z., Baltensperger, U. and Weingartner, E.: Intercomparison study of six HTDMAs: results and recommendations, *Atmospheric Meas. Tech.*, 2(2), 363–378, doi:10.5194/amt-2-363-2009, 2009.
- Dusek, U., Frank, G. P., Hildebrandt, L., Curtius, J., Schneider, J., Walter, S., Chand, D., Drewnick, F., Hings, S. and Jung, D.: Size matters more than chemistry for cloud-nucleating ability of aerosol particles, *Science*, 312(5778), 1375–1378, 2006.
- Ehn, M., Junninen, H., Petäjä, T., Kurtén, T., Kerminen, V.-M., Schobesberger, S., Manninen, H. E., Ortega, I. K., Vehkamäki, H., Kulmala, M. and Worsnop, D. R.: Composition and temporal behavior of ambient ions in the boreal forest, *Atmos Chem Phys*, 10(17), 8513–8530, doi:10.5194/acp-10-8513-2010, 2010.
- Eisele, F. L.: Natural and anthropogenic negative ions in the troposphere, *J. Geophys. Res. Atmospheres* 1984–2012, 94(D2), 2183–2196, 1989.
- Enghoff, M. B. and Svensmark, H.: The role of atmospheric ions in aerosol nucleation – a review, *Atmos Chem Phys*, 8(16), 4911–4923, doi:10.5194/acp-8-4911-2008, 2008.
- Erupe, M. E., Viggiano, A. A. and Lee, S.-H.: The effect of trimethylamine on atmospheric nucleation involving H₂SO₄, *Atmos Chem Phys*, 11(10), 4767–4775, doi:10.5194/acp-11-4767-2011, 2011.
- Falvey, M. and Garreaud, R. D.: Moisture variability over the South American Altiplano during the South American Low

- Level Jet Experiment (SALLJEX) observing season, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 110(D22), n/a-n/a, doi:10.1029/2005JD006152, 2005.
- Flood, H.: Tropfenbildung in iibersattigten athylalkohol-wasserdampfgemischen, *Z Phys Chem*, A170, 286–294, 1934.
- Fortner, E. C., Zheng, J., Zhang, R., Berk Knighton, W., Volkamer, R. M., Sheehy, P., Molina, L. and André, M.: Measurements of Volatile Organic Compounds Using Proton Transfer Reaction – Mass Spectrometry during the MILAGRO 2006 Campaign, *Atmos Chem Phys*, 9(2), 467–481, doi:10.5194/acp-9-467-2009, 2009.
- Franchin, A.: Relation between ^{222}Rn concentration and ion production rate in boreal forest, in: Proceedings of the Finish center of Excellence and Graduate School in “Physics, Chemistry, Biology and Meteorology of Atmospheric composition and Climate Change” Annual Workshop 27.-29.4.2009. Editors: Markku Kulmala, Jaana Bäck and Tuomo Nieminen, *Rep. Ser. Aerosol Sci.* 102, 105-108 [online] Available from: <http://www.atm.helsinki.fi/FAAR/reports/series/rs-102.pdf>, 2009.
- Freney, E. J., Sellegri, K., Canonaco, F., Boulon, J., Hervo, M., Weigel, R., Pichon, J. M., Colomb, A., Prévôt, A. S. H. and Laj, P.: Seasonal variations in aerosol particle composition at the puy-de-Dôme research station in France, *Atmos Chem Phys*, 11(24), 13047–13059, doi:10.5194/acp-11-13047-2011, 2011.
- Frenkel, J.: Statistical Theory of Condensation Phenomena, *J. Chem. Phys.*, 7(3), 200–201, doi:10.1063/1.1750413, 1939.
- Gagné, S., Lehtipalo, K., Manninen, H. E., Nieminen, T., Schobesberger, S., Franchin, A., Yli-Juuti, T., Boulon, J., Sonntag, A., Mirme, S., Mirme, A., Hörrak, U., Petäjä, T., Asmi, E. and Kulmala, M.: Intercomparison of air ion spectrometers: an evaluation of results in varying conditions, *Atmospheric Meas. Tech.*, 4(5), 805–822, doi:10.5194/amt-4-805-2011, 2011.
- Ge, X., Wexler, A. S. and Clegg, S. L.: Atmospheric amines – Part II. Thermodynamic properties and gas/particle partitioning, *Atmos. Environ.*, 45(3), 561–577, doi:10.1016/j.atmosenv.2010.10.013, 2011.
- Glotfelty, T., Zhang, Y., Karamchandani, P. and Streets, D. G.: Will the role of intercontinental transport change in a changing climate?, *Atmospheric Chem. Phys. Discuss.*, 13(10), 26489–26527, doi:10.5194/acpd-13-26489-2013, 2013.
- Hadley, O. L., Ramanathan, V., Carmichael, G. R., Tang, Y., Corrigan, C. E., Roberts, G. C. and Mauger, G. S.: Trans-Pacific transport of black carbon and fine aerosols ($D < 2.5 \mu\text{m}$) into North America, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 112(D5), n/a-n/a, doi:10.1029/2006JD007632, 2007.
- Hamburger, T., McMeeking, G., Minikin, A., Birmili, W., Dall’Osto, M., O’Dowd, C., Flentje, H., Henzing, B., Junninen, H., Kristensson, A., de Leeuw, G., Stohl, A., Burkhardt, J. F., Coe, H., Krejci, R. and Petzold, A.: Overview of the synoptic and pollution situation over Europe during the EUCAARI-LONGREX field campaign, *Atmos Chem Phys*, 11(3), 1065–1082, doi:10.5194/acp-11-1065-2011, 2011.
- Hamed, A., Korhonen, H., Sihto, S.-L., Joutsensaari, J., Järvinen, H., Petäjä, T., Arnold, F., Nieminen, T., Kulmala, M., Smith, J. N., Lehtinen, K. E. J. and Laaksonen, A.: The role of relative humidity in continental new particle formation, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 116(D3), D03202, doi:10.1029/2010JD014186, 2011.
- Hämeri, K., Väkevä, M., Aalto, P. P., Kulmala, M., Swietlicki, E., Zhou, J., Seidl,

- W., Becker, E. and O'dowd, C. D.: Hygroscopic and CCN properties of aerosol particles in boreal forests, *Tellus B*, 53(4), 359–379, 2001.
- Hari, P. and Kulmala, M.: Station for measuring ecosystem-atmosphere relations, *Boreal Env. Res*, 10, 315–322, 2005.
- Heintzenberg, J.: Fine particles in the global troposphere A review, *Tellus B*, 41B(2), 149–160, doi:10.1111/j.1600-0889.1989.tb00132.x, 1989.
- Heintzenberg, J., Covert, D. C. and Van Dingenen, R.: Size distribution and chemical composition of marine aerosols: a compilation and review, *Tellus B*, 52(4), 1104–1122, 2000.
- Hensen, A. and van der Hage, J. C. H.: Parameterization of cosmic radiation at sea level, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 99(D5), 10693–10695, doi:10.1029/93JD01226, 1994.
- Hervo, M., Quennehen, B., Kristiansen, N. I., Boulon, J., Stohl, A., Fréville, P., Pichon, J.-M., Picard, D., Labazuy, P., Gouhier, M., Roger, J.-C., Colomb, A., Schwarzenboeck, A. and Sellegri, K.: Physical and optical properties of 2010 Eyjafjallajökull volcanic eruption aerosol: ground-based, Lidar and airborne measurements in France, *Atmos Chem Phys*, 12(4), 1721–1736, doi:10.5194/acp-12-1721-2012, 2012.
- Hirsikko, A., Bergman, T., Laakso, L., Dal Maso, M., Riipinen, I., Hörrak, U. and Kulmala, M.: Identification and classification of the formation of intermediate ions measured in boreal forest, *Atmos Chem Phys*, 7(1), 201–210, doi:10.5194/acp-7-201-2007, 2007a.
- Hirsikko, A., Laakso, L., Horrak, U., Aalto, P. P., Kerminen, V. and Kulmala, M.: Annual and size dependent variation of growth rates and ion concentrations in boreal forest, *Boreal Environ. Res.*, 10(5), 357, 2005.
- Hirsikko, A., Nieminen, T., Gagné, S., Lehtipalo, K., Manninen, H. E., Ehn, M., Hörrak, U., Kerminen, V.-M., Laakso, L., McMurry, P. H., Mirme, A., Mirme, S., Petäjä, T., Tammet, H., Vakkari, V., Vana, M. and Kulmala, M.: Atmospheric ions and nucleation: a review of observations, *Atmos Chem Phys*, 11(2), 767–798, doi:10.5194/acp-11-767-2011, 2011.
- Hirsikko, A., Paatero, J., Hatakka, J. and Kulmala, M.: The ^{222}Rn activity concentration, external radiation dose and air ion production rates in a boreal forest in Finland between March 2000 and June 2006, *Boreal Environ. Res.*, 12(3), 265–278, 2007b.
- Hirsikko, A., Vakkari, V., Tiitta, P., Hatakka, J., Kerminen, V.-M., Sundström, A.-M., Beukes, J. P., Manninen, H. E., Kulmala, M. and Laakso, L.: Multiple daytime nucleation events in semi-clean savannah and industrial environments in South Africa: analysis based on observations, *Atmos Chem Phys*, 13(11), 5523–5532, doi:10.5194/acp-13-5523-2013, 2013.
- Hirsikko, A., Vakkari, V., Tiitta, P., Manninen, H. E., Gagné, S., Laakso, H., Kulmala, M., Mirme, A., Mirme, S., Mabaso, D., Beukes, J. P. and Laakso, L.: Characterisation of sub-micron particle number concentrations and formation events in the western Bushveld Igneous Complex, South Africa, *Atmos Chem Phys*, 12(9), 3951–3967, doi:10.5194/acp-12-3951-2012, 2012.
- Hoffmann, T., Bandur, R., Marggraf, U. and Linscheid, M.: Molecular composition of organic aerosols formed in the α -pinene/O₃ reaction: Implications for new particle formation processes, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 103(D19), 25569–25578, doi:10.1029/98JD01816, 1998.
- Hong, C.-C., Hsu, H.-H., Lin, N.-H. and Chiu, H.: Roles of European blocking and tropical-extratropical interaction in the

- 2010 Pakistan flooding, *Geophys. Res. Lett.*, 38(13) [online] Available from: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2011GL047583/full> (Accessed 28 July 2014), 2011.
- Hoppel, W. A., Anderson, R. V. and Willett, J. C.: Atmospheric electricity in the planetary boundary layer, *Earth's Electr. Environ.*, 149–165, 1986.
- Hoppel, W., Fitzgerald, J., Frick, G., Caffrey, P., Pasternack, L., Hegg, D., Gao, S., Leaitch, R., Shantz, N., Cantrell, C., Albrechtski, T., Ambrusko, J. and Sullivan, W.: Particle formation and growth from ozonolysis of α -pinene, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 106(D21), 27603–27618, doi:10.1029/2001JD900018, 2001.
- Hörrak, U., Aalto, P. P., Salm, J., Komsaare, K., Tammet, H., Mäkelä, J. M., Laakso, L. and Kulmala, M.: Variation and balance of positive air ion concentrations in a boreal forest, *Atmos Chem Phys*, 8(3), 655–675, doi:10.5194/acp-8-655-2008, 2008.
- Hörrak, U., Salm, J. and Tammet, H.: Diurnal variation in the concentration of air ions of different mobility classes in a rural area, *J. Geophys. Res.*, 108(D20), 4653, 2003.
- Hung, C.-H., Krasnopoler, M. J. and Katz, J. L.: Condensation of a supersaturated vapor. VIII. The homogeneous nucleation of n-nonane, *J. Chem. Phys.*, 90(3), 1856–1865, doi:10.1063/1.456027, 1989.
- IPCC: IPCC(AR4):Climate change 2007: Impacts, Adaptation and Vulnerability. Contribution of working group II to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, edited by: Parry, M.L., Canziani, O.F., Palutikof, J.P., van der Linden, P.J., and Hanson, C.E., Cambridge University Press, Cambridge, 2007.
- IPCC: IPCC (AR5):Climate change 2013: The Physical Science Basis, Summary for policymakers. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment report, 2013.
- Israël, H.: Atmospheric Electricity: Fundamentals, conductivity, ions, Israel Program for Scientific Translations., 1970.
- Jacob, D. J. and Wofsy, S. C.: Photochemistry of biogenic emissions over the Amazon forest, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 93(D2), 1477–1486, doi:10.1029/JD093iD02p01477, 1988.
- Jacobson, M. Z.: Atmospheric pollution: history, science, and regulation, Cambridge University Press., 2002.
- Jang, M. and Kamens, R. M.: Characterization of Secondary Aerosol from the Photooxidation of Toluene in the Presence of NO_x and 1-Propene, *Environ. Sci. Technol.*, 35(18), 3626–3639, doi:10.1021/es010676+, 2001.
- Jeong, C.-H., Hopke, P. K., Chalupa, D. and Utell, M.: Characteristics of Nucleation and Growth Events of Ultrafine Particles Measured in Rochester, NY, *Environ. Sci. Technol.*, 38(7), 1933–1940, doi:10.1021/es034811p, 2004.
- Jokinen, T., Sipilä, M., Junninen, H., Ehn, M., Lönn, G., Hakala, J., Petäjä, T., Mauldin III, R. L., Kulmala, M. and Worsnop, D. R.: Atmospheric sulphuric acid and neutral cluster measurements using CI-API-TOF, *Atmos Chem Phys*, 12(9), 4117–4125, doi:10.5194/acp-12-4117-2012, 2012.
- Jönsson, O., Andersson, C., Forsberg, B. and Johansson, C.: Air pollution episodes in Stockholm regional background air due to sources in Europe and their effects on human population, *Boreal Environ. Res.*, 18(3–4), 280–302, 2013.
- Jorgensen, W. L., Chandrasekhar, J., Madura, J. D., Impey, R. W. and Klein, M. L.: Comparison of simple potential functions for simulating liquid water, *J.*

Chem. Phys., 79(2), 926–935, doi:10.1063/1.445869, 1983.

Junkermann, W.: An Ultralight Aircraft as Platform for Research in the Lower Troposphere: System Performance and First Results from Radiation Transfer Studies in Stratiform Aerosol Layers and Broken Cloud Conditions, *J. Atmospheric Ocean. Technol.*, 18(6), 934–946, 2001.

Junkermann, W.: The actinic UV-radiation budget during the ESCOMPTE campaign 2001: results of airborne measurements with the microlight research aircraft D-MIFU, *Atmospheric Res.*, 74(1-4), 461–475, doi:10.1016/j.atmosres.2004.06.009, 2005.

Junninen, H., Ehn, M., Petäjä, T., Luosujärvi, L., Kotiaho, T., Kostianen, R., Rohner, U., Gonin, M., Fuhrer, K., Kulmala, M. and Worsnop, D. R.: A high-resolution mass spectrometer to measure atmospheric ion composition, *Atmospheric Meas. Tech.*, 3(4), 1039–1053, doi:10.5194/amt-3-1039-2010, 2010.

Kanakidou, M., Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., Barnes, I., Dentener, F. J., Facchini, M. C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C. J., Swietlicki, E., Putaud, J. P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G. K., Winterhalter, R., Myhre, C. E. L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E. G. and Wilson, J.: Organic aerosol and global climate modelling: a review, *Atmos Chem Phys*, 5(4), 1053–1123, doi:10.5194/acp-5-1053-2005, 2005.

Kangasluoma, J., Junninen, H., Lehtipalo, K., Mikkilä, J., Vanhanen, J., Attoui, M., Sipilä, M., Worsnop, D., Kulmala, M. and Petäjä, T.: Remarks on Ion Generation for CPC Detection Efficiency Studies in Sub-3-nm Size Range, *Aerosol Sci. Technol.*, 47(5), 556–563, doi:10.1080/02786826.2013.773393, 2013.

Karl, M., Leck, C., Gross, A. and Pirjola, L.: A study of new particle formation in the marine boundary layer over the central

Arctic Ocean using a flexible multicomponent aerosol dynamic model, *Tellus B*, 64(0), doi:10.3402/tellusb.v64i0.17158, 2012.

Kathmann, S. M.: Understanding the chemical physics of nucleation, *Theor. Chem. Acc.*, 116(1-3), 169–182, doi:10.1007/s00214-005-0018-8, 2006.

Kathmann, S. M., Schenter, G. K., Garrett, B. C., Chen, B. and Siepmann, J. I.: Thermodynamics and Kinetics of Nanoclusters Controlling Gas-to-Particle Nucleation, *J. Phys. Chem. C*, 113(24), 10354–10370, doi:10.1021/jp8092226, 2009.

Kazil, J., Harrison, R. G. and Lovejoy, E. R.: Tropospheric New Particle Formation and the Role of Ions, *Space Sci. Rev.*, 137(1-4), 241–255, doi:10.1007/s11214-008-9388-2, 2008.

Kazil, J. and Lovejoy, E. R.: A semi-analytical method for calculating rates of new sulfate aerosol formation from the gas phase., *Atmospheric Chem. Phys.*, 7(13), 2007.

Kazil, J., Stier, P., Zhang, K., Quaas, J., Kinne, S., O'Donnell, D., Rast, S., Esch, M., Ferrachat, S., Lohmann, U. and Feichter, J.: Aerosol nucleation and its role for clouds and Earth's radiative forcing in the aerosol-climate model ECHAM5-HAM, *Atmos Chem Phys Discuss*, 10(5), 12261–12308, doi:10.5194/acpd-10-12261-2010, 2010.

Kent, G. S., Trepte, C. R. and Lucker, P. L.: Long-term Stratospheric Aerosol and Gas Experiment I and II measurements of upper tropospheric aerosol extinction, *J. Geophys. Res. Atmospheres* 1984–2012, 103(D22), 28863–28874, 1998.

Kerminen, V.-M., Paramonov, M., Anttila, T., Riipinen, I., Fountoukis, C., Korhonen, H., Asmi, E., Laakso, L., Lihavainen, H., Swietlicki, E., Svenningsson, B., Asmi, A., Pandis, S. N., Kulmala, M. and Petäjä, T.: Cloud condensation nuclei production

associated with atmospheric nucleation: a synthesis based on existing literature and new results, *Atmos Chem Phys*, 12(24), 12037–12059, doi:10.5194/acp-12-12037-2012, 2012.

Khosrawi, F., Ström, J., Minikin, A. and Krejci, R.: Particle formation in the Arctic free troposphere during the ASTAR 2004 campaign: a case study on the influence of vertical motion on the binary homogeneous nucleation of H₂SO₄/H₂O, *Atmos Chem Phys*, 10(3), 1105–1120, doi:10.5194/acp-10-1105-2010, 2010.

Kim, C. S., Okuyama, K. and de la Mora, J. F.: Performance evaluation of an improved particle size magnifier (PSM) for single nanoparticle detection, *Aerosol Sci. Technol.*, 37(10), 791–803, 2003.

Kirkby, J., Curtius, J., Almeida, J., Dunne, E., Duplissy, J., Ehrhart, S., Franchin, A., Gagné, S., Ickes, L., Kürten, A., Kupc, A., Metzger, A., Riccobono, F., Rondo, L., Schobesberger, S., Tsagkogeorgas, G., Wimmer, D., Amorim, A., Bianchi, F., Breitenlechner, M., David, A., Dommen, J., Downard, A., Ehn, M., Flagan, R. C., Haider, S., Hansel, A., Hauser, D., Jud, W., Junninen, H., Kreissl, F., Kvashin, A., Laaksonen, A., Lehtipalo, K., Lima, J., Lovejoy, E. R., Makhmutov, V., Mathot, S., Mikkilä, J., Minginette, P., Mogo, S., Nieminen, T., Onnela, A., Pereira, P., Petäjä, T., Schnitzhofer, R., Seinfeld, J. H., Sipilä, M., Stozhkov, Y., Stratmann, F., Tomé, A., Vanhanen, J., Viisanen, Y., Vrtala, A., Wagner, P. E., Walther, H., Weingartner, E., Wex, H., Winkler, P. M., Carslaw, K. S., Worsnop, D. R., Baltensperger, U. and Kulmala, M.: Role of sulphuric acid, ammonia and galactic cosmic rays in atmospheric aerosol nucleation, *Nature*, 476(7361), 429–433, doi:10.1038/nature10343, 2011.

Komppula, M., Lihavainen, H., Kerminen, V.-M., Kulmala, M. and Viisanen, Y.: Measurements of cloud droplet activation of aerosol particles at a clean subarctic

background site, *J. Geophys. Res. Atmospheres* 1984–2012, 110(D6), 2005.

Komppula, M., Vana, M., Kerminen, V. M., Lihavainen, H., Viisanen, Y., Horrak, U., Komsaare, K., Tamm, E., Hirsikko, A. and Laakso, L.: Size distributions of atmospheric ions in the Baltic Sea region, *Boreal Environ. Res.*, 12(3), 323–336, 2007.

Kontkanen, J., Lehtinen, K. E. J., Nieminen, T., Manninen, H. E., Lehtipalo, K., Kerminen, V.-M. and Kulmala, M.: Estimating the contribution of ion-ion recombination to sub-2 nm cluster concentrations from atmospheric measurements, *Atmos Chem Phys*, 13(22), 11391–11401, doi:10.5194/acp-13-11391-2013, 2013.

Koren, I., Dagan, G. and Altaratz, O.: From aerosol-limited to invigoration of warm convective clouds, *Science*, 344(6188), 1143–1146, doi:10.1126/science.1252595, 2014.

Kristensson, A., Johansson, M., Swietlicki, E., Kivekäs, N., Hussein, T., Nieminen, T., Kulmala, M. and Dal Maso, M.: NanoMap: Geographical mapping of atmospheric new particle formation through analysis of particle number size distribution and trajectory data, *Boreal Env. Res*, 19(suppl. B), 2014.

Kuang, C., Chen, M., McMurry, P. H. and Wang, J.: Modification of Laminar Flow Ultrafine Condensation Particle Counters for the Enhanced Detection of 1 nm Condensation Nuclei, *Aerosol Sci. Technol.*, 46(3), 309–315, 2012a.

Kuang, C., Chen, M., Zhao, J., Smith, J., McMurry, P. H. and Wang, J.: Size and time-resolved growth rate measurements of 1 to 5 nm freshly formed atmospheric nuclei, *Atmos Chem Phys*, 12(7), 3573–3589, doi:10.5194/acp-12-3573-2012, 2012b.

Kuang, C., McMurry, P. H. and McCormick, A. V.: Determination of cloud condensation nuclei production from

measured new particle formation events, *Geophys. Res. Lett.*, 36(9), 2009.

Kulmala, M. and Kerminen, V.-M.: On the formation and growth of atmospheric nanoparticles, *Atmospheric Res.*, 90(2-4), 132-150, doi:10.1016/j.atmosres.2008.01.005, 2008.

Kulmala, M., Kerminen, V.-M., Anttila, T., Laaksonen, A. and O'Dowd, C. D.: Organic aerosol formation via sulphate cluster activation, *J. Geophys. Res.*, 109(D4), D04205, 2004a.

Kulmala, M., Kontkanen, J., Junninen, H., Lehtipalo, K., Manninen, H. E., Nieminen, T., Petäjä, T., Sipilä, M., Schobesberger, S., Rantala, P., Franchin, A., Jokinen, T., Järvinen, E., Äijälä, M., Kangasluoma, J., Hakala, J., Aalto, P. P., Paasonen, P., Mikkilä, J., Vanhanen, J., Aalto, J., Hakola, H., Makkonen, U., Ruuskanen, T., Mauldin, R. L., Duplissy, J., Vehkamäki, H., Bäck, J., Kortelainen, A., Riipinen, I., Kurtén, T., Johnston, M. V., Smith, J. N., Ehn, M., Mentel, T. F., Lehtinen, K. E. J., Laaksonen, A., Kerminen, V.-M. and Worsnop, D. R.: Direct Observations of Atmospheric Aerosol Nucleation, *Science*, 339(6122), 943-946, doi:10.1126/science.1227385, 2013.

Kulmala, M., Petäjä, T., Nieminen, T., Sipilä, M., Manninen, H. E., Lehtipalo, K., Dal Maso, M., Aalto, P. P., Junninen, H. and Paasonen, P.: Measurement of the nucleation of atmospheric aerosol particles, *Nat. Protoc.*, 7(9), 1651-1667, 2012.

Kulmala, M., Riipinen, I., Sipilä, M., Manninen, H. E., Petäjä, T., Junninen, H., Maso, M. D., Mordas, G., Mirme, A., Vana, M., Hirsikko, A., Laakso, L., Harrison, R. M., Hanson, I., Leung, C., Lehtinen, K. E. J. and Kerminen, V.-M.: Toward Direct Measurement of Atmospheric Nucleation, *Science*, 318(5847), 89-92, doi:10.1126/science.1144124, 2007.

Kulmala, M., Vehkamäki, H., Petäjä, T., Dal Maso, M., Lauri, A., Kerminen, V.-M., Birmili, W. and McMurry, P. H.: Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations, *J. Aerosol Sci.*, 35(2), 143-176, 2004b.

Kurtén, T., Loukonen, V., Vehkamäki, H. and Kulmala, M.: Amines are likely to enhance neutral and ion-induced sulfuric acid-water nucleation in the atmosphere more effectively than ammonia, *Atmos Chem Phys*, 8(14), 4095-4103, doi:10.5194/acp-8-4095-2008, 2008.

Kuwata, M., Kondo, Y., Miyazaki, Y., Komazaki, Y., Kim, J. H., Yum, S. S., Tanimoto, H. and Matsueda, H.: Cloud condensation nuclei activity at Jeju Island, Korea in spring 2005, *Atmospheric Chem. Phys.*, 8(11), 2933-2948, 2008.

Laakso, L., Gagné, S., Petäjä, T., Hirsikko, A., Aalto, P. P., Kulmala, M. and Kerminen, V.-M.: Detecting charging state of ultra-fine particles: instrumental development and ambient measurements, *Atmos Chem Phys*, 7(5), 1333-1345, doi:10.5194/acp-7-1333-2007, 2007a.

Laakso, L., Grönholm, T., Kulmala, L., Haapanala, S., Hirsikko, A., Lovejoy, E. R., Kazil, J., Kurten, T., Boy, M., Nilsson, E. D., Sogachev, A., Riipinen, I., Stratmann, F. and Kulmala, M.: Hot-air balloon as a platform for boundary layer profile measurements during particle formation, *Boreal Environ. Res.*, 12(3), 279-294, 2007b.

Laakso, L., Mäkelä, J. M., Pirjola, L. and Kulmala, M.: Model studies on ion-induced nucleation in the atmosphere, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 107(D20), AAC 5-1-AAC 5-19, doi:10.1029/2002JD002140, 2002.

Laakso, L., Merikanto, J., Vakkari, V., Laakso, H., Kulmala, M., Molefe, M., Kgabi, N., Mabaso, D., Carslaw, K. S., Spracklen, D. V., Lee, L. A., Reddington,

- C. L. and Kerminen, V.-M.: Boundary layer nucleation as a source of new CCN in savannah environment, *Atmos Chem Phys*, 13(4), 1957–1972, doi:10.5194/acp-13-1957-2013, 2013.
- Laakso, L., Petäjä, T., Lehtinen, K. E. J., Kulmala, M., Paatero, J., Hörrak, U., Tammet, H. and Joutsensaari, J.: Ion production rate in a boreal forest based on ion, particle and radiation measurements, *Atmos Chem Phys*, 4(7), 1933–1943, doi:10.5194/acp-4-1933-2004, 2004.
- Laaksonen, A., Hamed, A., Joutsensaari, J., Hiltunen, L., Cavalli, F., Junkermann, W., Asmi, A., Fuzzi, S. and Facchini, M. C.: Cloud condensation nucleus production from nucleation events at a highly polluted region, *Geophys. Res. Lett.*, 32(6), 2005.
- Laaksonen, A., Kulmala, M., O'Dowd, C. D., Joutsensaari, J., Vaattovaara, P., Mikkonen, S., Lehtinen, K. E. J., Sogacheva, L., Dal Maso, M., Aalto, P., Petäjä, T., Sogachev, A., Yoon, Y. J., Lihavainen, H., Nilsson, D., Facchini, M. C., Cavalli, F., Fuzzi, S., Hoffmann, T., Arnold, F., Hanke, M., Sellegri, K., Umann, B., Junkermann, W., Coe, H., Allan, J. D., Alfarra, M. R., Worsnop, D. R., Riekkola, M.-L., Hyötyläinen, T. and Viisanen, Y.: The role of VOC oxidation products in continental new particle formation, *Atmos Chem Phys*, 8(10), 2657–2665, doi:10.5194/acp-8-2657-2008, 2008.
- Laj, P. and Sellegri, K.: Les aérosols atmosphériques: impacts locaux, effets globaux, *Rev. Fr. Lab.*, (349), 23–34, 2003.
- Lanz, V. A., Prévôt, A. S. H., Alfarra, M. R., Weimer, S., Mohr, C., DeCarlo, P. F., Gianini, M. F. D., Hueglin, C., Schneider, J., Favez, O., D'Anna, B., George, C. and Baltensperger, U.: Characterization of aerosol chemical composition with aerosol mass spectrometry in Central Europe: an overview, *Atmos Chem Phys*, 10(21), 10453–10471, doi:10.5194/acp-10-10453-2010, 2010.
- Lee, L. A., Pringle, K. J., Reddington, C. L., Mann, G. W., Stier, P., Spracklen, D. V., Pierce, J. R. and Carslaw, K. S.: The magnitude and causes of uncertainty in global model simulations of cloud condensation nuclei, *Atmos Chem Phys*, 13(17), 8879–8914, doi:10.5194/acp-13-8879-2013, 2013.
- Lee, S.-H., Young, L.-H., Benson, D. R., Suni, T., Kulmala, M., Junninen, H., Campos, T. L., Rogers, D. C. and Jensen, J.: Observations of nighttime new particle formation in the troposphere, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 113(D10), n/a–n/a, doi:10.1029/2007JD009351, 2008.
- Lehtipalo, K., Kulmala, M., Sipilä, M., Petäjä, T., Vana, M., Ceburnis, D., Dupuy, R. and O'Dowd, C.: Nanoparticles in boreal forest and coastal environment: a comparison of observations and implications of the nucleation mechanism, *Atmos Chem Phys*, 10(15), 7009–7016, doi:10.5194/acp-10-7009-2010, 2010.
- Lehtipalo, K., Sipilä, M., Riipinen, I., Nieminen, T. and Kulmala, M.: Analysis of atmospheric neutral and charged molecular clusters in boreal forest using pulse-height CPC, *Atmos Chem Phys*, 9(12), 4177–4184, doi:10.5194/acp-9-4177-2009, 2009.
- Levin, E. J., Prenni, A. J., Petters, M. D., Kreidenweis, S. M., Sullivan, R. C., Atwood, S. A., Ortega, J., DeMott, P. J. and Smith, J. N.: An annual cycle of size-resolved aerosol hygroscopicity at a forested site in Colorado, *J. Geophys. Res. Atmospheres* 1984–2012, 117(D6), 2012.
- Lihavainen, H., Kerminen, V.-M., Komppula, M., Hatakka, J., Aaltonen, V., Kulmala, M. and Viisanen, Y.: Production of “potential” cloud condensation nuclei associated with atmospheric new-particle formation in northern Finland, *J. Geophys.*

Res. Atmospheres 1984–2012, 108(D24), 2003.

Lihavainen, H., Komppula, M., Kerminen, V.-M., Järvinen, H., Viisanen, Y., Lehtinen, K., Vana, M. and Kulmala, M.: Size distributions of atmospheric ions inside clouds and in cloud-free air at a remote continental site, *Boreal Environ. Res.*, 12(3), 337–344, 2007.

Lopez, M.: Estimation des émissions de gaz à effet de serre à différentes échelles en France à l'aide d'observations de haute précision., Université Paris Sud-Paris XI, Paris, France., 2012.

Lovejoy, E. R., Curtius, J. and Froyd, K. D.: Atmospheric ion-induced nucleation of sulfuric acid and water, *J. Geophys. Res.*, 109(D8), D08204, 2004.

Luts, A., Parts, T.-E. and Vana, M.: New aerosol particle formation via certain ion driven processes, *Atmospheric Res.*, 82(3–4), 547–553, doi:10.1016/j.atmosres.2006.02.011, 2006.

Mäkelä, J. M., Riihelä, M., Ukkonen, A., Jokinen, V. and Keskinen, J.: Comparison of mobility equivalent diameter with Kelvin-Thomson diameter using ion mobility data, *J. Chem. Phys.*, 105(4), 1562–1571, doi:10.1063/1.472017, 1996.

Makkonen, R., Asmi, A., Kerminen, V.-M., Boy, M., Arneth, A., Hari, P. and Kulmala, M.: Air pollution control and decreasing new particle formation lead to strong climate warming, *Atmos Chem Phys*, 12(3), 1515–1524, doi:10.5194/acp-12-1515-2012, 2012.

Makkonen, R., Asmi, A., Korhonen, H., Kokkola, H., Järvenoja, S., Räisänen, P., Lehtinen, K. E. J., Laaksonen, A., Kerminen, V.-M. and Järvinen, H.: Sensitivity of aerosol concentrations and cloud properties to nucleation and secondary organic distribution in ECHAM5-HAM global circulation model,

Atmospheric Chem. Phys., 9(5), 1747–1766, 2009.

Manninen, H. E., Franchin, A., Schobesberger, S., Hirsikko, A., Hakala, J., Skromulis, A., Kangasluoma, J., Ehn, M., Junninen, H. and Mirme, A.: Characterisation of corona-generated ions used in a Neutral cluster and Air Ion Spectrometer (NAIS), *Atmos Meas Tech*, 4, 2767–2776, 2011.

Manninen, H. E., Nieminen, T., Asmi, E., Gagné, S., Häkkinen, S., Lehtipalo, K., Aalto, P., Vana, M., Mirme, A., Mirme, S., Hörrak, U., Plass-Dülmer, C., Stange, G., Kiss, G., Hoffer, A., Törő, N., Moerman, M., Henzing, B., de Leeuw, G., Brinkenberg, M., Kouvarakis, G. N., Bougiatioti, A., Mihalopoulos, N., O'Dowd, C., Ceburnis, D., Arneth, A., Svenningsson, B., Swietlicki, E., Tarozzi, L., Decesari, S., Facchini, M. C., Birmili, W., Sonntag, A., Wiedensohler, A., Boulon, J., Sellegri, K., Laj, P., Gysel, M., Bukowiecki, N., Weingartner, E., Wehrle, G., Laaksonen, A., Hamed, A., Joutsensaari, J., Petäjä, T., Kerminen, V.-M. and Kulmala, M.: EUCAARI ion spectrometer measurements at 12 European sites – analysis of new particle formation events, *Atmos Chem Phys*, 10(16), 7907–7927, doi:10.5194/acp-10-7907-2010, 2010.

Manninen, H. E., Petäjä, T., Asmi, E., Riipinen, I., Nieminen, T., Mikkilä, J., Horrak, U., Mirme, A., Mirme, S. and Laakso, L.: Long-term field measurements of charged and neutral clusters using Neutral cluster and Air Ion Spectrometer (NAIS), *Boreal Env. Res*, 14, 591–605, 2009.

Marti, J. J., Jefferson, A., Cai, X. P., Richert, C., McMurry, P. H. and Eisele, F.: H₂SO₄ vapor pressure of sulfuric acid and ammonium sulfate solutions, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 102(D3), 3725–3735, doi:10.1029/96JD03064, 1997.

- Dal Maso, M., Kulmala, M., Lehtinen, K. E. J., Mäkelä, J. M., Aalto, P. and O'Dowd, C. D.: Condensation and coagulation sinks and formation of nucleation mode particles in coastal and boreal forest boundary layers, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 107(D19), PAR 2-1-PAR 2-10, doi:10.1029/2001JD001053, 2002.
- Dal Maso, M., Kulmala, M., Riipinen, I., Wagner, R., Hussein, T., Aalto, P. P. and Lehtinen, K. E.: Formation and growth of fresh atmospheric aerosols: eight years of aerosol size distribution data from SMEAR II, Hyytiälä, Finland, *Boreal Environ. Res.*, 10(5), 323, 2005.
- Matsui, H., Koike, M., Kondo, Y., Takegawa, N., Wiedensohler, A., Fast, J. D. and Zaveri, R. A.: Impact of new particle formation on the concentrations of aerosols and cloud condensation nuclei around Beijing, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 116(D19), D19208, doi:10.1029/2011JD016025, 2011.
- Mattis, I., Müller, D., Ansmann, A., Wandinger, U., Preißler, J., Seifert, P. and Tesche, M.: Ten years of multiwavelength Raman lidar observations of free-tropospheric aerosol layers over central Europe: Geometrical properties and annual cycle, *J. Geophys. Res. Atmospheres* 1984–2012, 113(D20), 2008.
- Mauldin III, R. L., Berndt, T., Sipilä, M., Paasonen, P., Petäjä, T., Kim, S., Kurtén, T., Stratmann, F., Kerminen, V.-M. and Kulmala, M.: A new atmospherically relevant oxidant of sulphur dioxide, *Nature*, 488(7410), 193–196, doi:10.1038/nature11278, 2012.
- McMurry, P. H., Fink, M., Sakurai, H., Stolzenburg, M. R., Mauldin, R. L., Smith, J., Eisele, F., Moore, K., Sjostedt, S., Tanner, D., Huey, L. G., Nowak, J. B., Edgerton, E. and Voisin, D.: A criterion for new particle formation in the sulfur-rich Atlanta atmosphere, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 110(D22), D22S02, doi:10.1029/2005JD005901, 2005.
- Merikanto, J., Napari, I., Vehkamäki, H., Anttila, T. and Kulmala, M.: New parameterization of sulfuric acid-ammonia-water ternary nucleation rates at tropospheric conditions, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 112(D15), D15207, doi:10.1029/2006JD007977, 2007a.
- Merikanto, J., Spracklen, D. V., Mann, G. W., Pickering, S. J. and Carslaw, K. S.: Impact of nucleation on global CCN, *Atmos Chem Phys*, 9(21), 8601–8616, doi:10.5194/acp-9-8601-2009, 2009.
- Merikanto, J., Vehkamäki, H. and Zupanski, E.: Monte Carlo simulations of critical cluster sizes and nucleation rates of water, *J. Chem. Phys.*, 121(2), 914–924, doi:10.1063/1.1740754, 2004.
- Merikanto, J., Zupanski, E., Lauri, A. and Vehkamäki, H.: Origin of the failure of classical nucleation theory: Incorrect description of the smallest clusters, *Phys. Rev. Lett.*, 98(14), 145702, 2007b.
- Metzger, A., Verheggen, B., Dommen, J., Duplissy, J., Prevot, A. S. H., Weingartner, E., Riipinen, I., Kulmala, M., Spracklen, D. V., Carslaw, K. S. and Baltensperger, U.: Evidence for the role of organics in aerosol particle formation under atmospheric conditions, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 107(15), 6646–6651, doi:10.1073/pnas.0911330107, 2010.
- Mikkonen, S., Romakkaniemi, S., Smith, J. N., Korhonen, H., Petäjä, T., Plass-Duelmer, C., Boy, M., McMurry, P. H., Lehtinen, K. E. J., Joutsensaari, J., Hamed, A., Mauldin III, R. L., Birmili, W., Spindler, G., Arnold, F., Kulmala, M. and Laaksonen, A.: A statistical proxy for sulphuric acid concentration, *Atmos Chem Phys*, 11(21), 11319–11334, doi:10.5194/acp-11-11319-2011, 2011.
- Mirme, A., Tamm, E., Mordas, G., Vana, M., Uin, J., Mirme, S., Bernotas, T., Laakso,

- L., Hirsikko, A. and Kulmala, M.: A wide-range multi-channel Air Ion Spectrometer, *Boreal Environ. Res.*, 12(3), 247–264, 2007.
- Mirme, S. and Mirme, A.: The mathematical principles and design of the NAIS – a spectrometer for the measurement of cluster ion and nanometer aerosol size distributions, *Atmospheric Meas. Tech.*, 6(4), 1061–1071, doi:10.5194/amt-6-1061-2013, 2013.
- Mirme, S., Mirme, A., Minikin, A., Petzold, A., Hörrak, U., Kerminen, V.-M. and Kulmala, M.: Atmospheric sub-3 nm particles at high altitudes, *Atmos Chem Phys*, 10(2), 437–451, doi:10.5194/acp-10-437-2010, 2010.
- Misaki, M.: Mobility spectrums of large ions in the New Mexico semidesert, *J. Geophys. Res.*, 69(16), 3309–3318, 1964.
- Mishev, A. and Hristova, E.: Gamma Background Measurements at BEO Moussala, arXiv e-print. [online] Available from: <http://arxiv.org/abs/1104.2685> (Accessed 7 July 2013), 2011.
- Modgil, M. S., Kumar, S., Tripathi, S. N. and Lovejoy, E. R.: A parameterization of ion-induced nucleation of sulphuric acid and water for atmospheric conditions, *J. Geophys. Res. Atmospheres* 1984–2012, 110(D19), 2005.
- Neitola, K., Asmi, E., Komppula, M., Hyvärinen, A.-P., Raatikainen, T., Panwar, T. S., Sharma, V. P. and Lihavainen, H.: New particle formation infrequently observed in Himalayan foothills – why?, *Atmos Chem Phys*, 11(16), 8447–8458, doi:10.5194/acp-11-8447-2011, 2011.
- Nieminen, T., Manninen, H. E., Sihto, S.-L., Yli-Juuti, T., Mauldin, I., R. L., Petäjä, T., Riipinen, I., Kerminen, V.-M. and Kulmala, M.: Connection of Sulfuric Acid to Atmospheric Nucleation in Boreal Forest, *Environ. Sci. Technol.*, 43(13), 4715–4721, doi:10.1021/es803152j, 2009.
- Nieminen, T., Paasonen, P., Manninen, H. E., Sellegri, K., Kerminen, V.-M. and Kulmala, M.: Parameterization of ion-induced nucleation rates based on ambient observations, *Atmos Chem Phys*, 11(7), 3393–3402, doi:10.5194/acp-11-3393-2011, 2011.
- NOAA: July 2011 - Oppressive Heat Locally and Across the Nation, [online] Available from: http://www.erh.noaa.gov/iln/climo/summaries/julyheat_summary.php, 2011a.
- NOAA: Preliminary Tornado Statistics Including Records Set in 2011, [online] Available from: http://www.noaanews.noaa.gov/2011_tornado_information.html, 2011b.
- Nowakowski, B. and Ruckenstein, E.: Homogeneous nucleation in gases: A three-dimensional Fokker-Planck equation for evaporation from clusters, *J. Chem. Phys.*, 94(12), 8487–8492, doi:10.1063/1.460719, 1991.
- Oberdorster, G., Oberdorster, E. and Oberdorster, J.: Nanotoxicology: An Emerging Discipline Evolving from Studies of Ultrafine Particles, *Environ. Health Perspect.*, 113(7), 823–839, doi:10.1289/ehp.7339, 2005.
- O'Dowd, C. D., Aalto, P., Hmeri, K., Kulmala, M. and Hoffmann, T.: Aerosol formation: Atmospheric particles from organic vapours, *Nature*, 416(6880), 497–498, doi:10.1038/416497a, 2002a.
- O'Dowd, C. D., Geever, M., Hill, M. K., Smith, M. H. and Jennings, S. G.: New particle formation: Nucleation rates and spatial scales in the clean marine coastal environment, *Geophys. Res. Lett.*, 25(10), 1661–1664, 1998.
- O'Dowd, C. D., Hämeri, K., Mäkelä, J., Väkeva, M., Aalto, P., de Leeuw, G., Kunz, G. J., Becker, E., Hansson, H.-C., Allen, A. G., Harrison, R. M., Berresheim, H., Kleefeld, C., Geever, M., Jennings, S. G.

- and Kulmala, M.: Coastal new particle formation: Environmental conditions and aerosol physicochemical characteristics during nucleation bursts, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 107(D19), PAR 12-1-PAR 12-17, doi:10.1029/2000JD000206, 2002b.
- O'Dowd, C. D., Jimenez, J. L., Bahreini, R., Flagan, R. C., Seinfeld, J. H., Hämeri, K., Pirjola, L., Kulmala, M., Jennings, S. G. and Hoffmann, T.: Marine aerosol formation from biogenic iodine emissions, *Nature*, 417(6889), 632-636, doi:10.1038/nature00775, 2002c.
- O'Dowd, C. D. and Leeuw, G. de: Marine aerosol production: a review of the current knowledge, *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.*, 365(1856), 1753-1774, doi:10.1098/rsta.2007.2043, 2007.
- O'Dowd, C. D., Yoon, Y. J., Junkermann, W., Aalto, P., Kulmala, M., Lihavainen, H. and Viisanen, Y.: Airborne measurements of nucleation mode particles II: boreal forest nucleation events, *Atmos Chem Phys*, 9(3), 937-944, doi:10.5194/acp-9-937-2009, 2009.
- Ortega, I. K., Suni, T., Boy, M., Grönholm, T., Manninen, H. E., Nieminen, T., Ehn, M., Junninen, H., Hakola, H., Hellén, H., Valmari, T., Arvela, H., Zegelin, S., Hughes, D., Kitchen, M., Cleugh, H., Worsnop, D. R., Kulmala, M. and Kerminen, V.-M.: New insights into nocturnal nucleation, *Atmos Chem Phys*, 12(9), 4297-4312, doi:10.5194/acp-12-4297-2012, 2012.
- Paasonen, P., Nieminen, T., Asmi, E., Manninen, H. E., Petäjä, T., Plass-Dülmer, C., Flentje, H., Birmili, W., Wiedensohler, A., Hörrak, U., Metzger, A., Hamed, A., Laaksonen, A., Facchini, M. C., Kerminen, V.-M. and Kulmala, M.: On the roles of sulphuric acid and low-volatility organic vapours in the initial steps of atmospheric new particle formation, *Atmos Chem Phys*, 10(22), 11223-11242, doi:10.5194/acp-10-11223-2010, 2010.
- Petäjä, T., Mauldin III, R. L., Kosciuch, E., McGrath, J., Nieminen, T., Paasonen, P., Boy, M., Adamov, A., Kotiaho, T. and Kulmala, M.: Sulfuric acid and OH concentrations in a boreal forest site, *Atmos Chem Phys*, 9(19), 7435-7448, doi:10.5194/acp-9-7435-2009, 2009.
- Petters, M. D. and Kreidenweis, S. M.: A single parameter representation of hygroscopic growth and cloud condensation nucleus activity, *Atmos Chem Phys*, 7(8), 1961-1971, doi:10.5194/acp-7-1961-2007, 2007.
- Pey, J., DeWitt, H., Temime-Roussel, B., Mème, A., Charriere, B., Sempere, R., Delmont, A., Mas, S., Parin, D., Rose, C., Schwier, A., R'mili, B., Sellegri, K., D'Anna, B. and Marchand, N.: Gas and particle phase chemical composition of marine emissions from Mediterranean seawaters: results from a mesocosm study, *Proc. 2nd Iber. Meet. Aerosol Sci. Technol. - RICTA 2014 7-9 July 2014 Tarrag. Spain*, 2014.
- Pierce, J. R. and Adams, P. J.: Efficiency of cloud condensation nuclei formation from ultrafine particles, *Atmos Chem Phys*, 7(5), 1367-1379, doi:10.5194/acp-7-1367-2007, 2007.
- Pierce, J. R., Leaitch, W. R., Liggio, J., Westervelt, D. M., Wainwright, C. D., Abbatt, J. P. D., Ahlm, L., Al-Basheer, W., Cziczo, D. J., Hayden, K. L. and others: Nucleation and condensational growth to CCN sizes during a sustained pristine biogenic SOA event in a forested mountain valley, *Atmospheric Chem. Phys.*, 12(7), 3147-3163, 2012.
- Pierce, J. R., Westervelt, D. M., Atwood, S. A., Barnes, E. A. and Leaitch, W. R.: New-particle formation, growth and climate-relevant particle production in Egbert, Canada: analysis from one year of size-distribution observations, *Atmos Chem Phys Discuss*, 14(1), 707-750, doi:10.5194/acpd-14-707-2014, 2014.

- Pietikäinen, J.-P., Mikkonen, S., Hamed, A., Hienola, A. I., Birmili, W., Kulmala, M. and Laaksonen, A.: Analysis of nucleation events in the European boundary layer using the regional aerosol-climate model REMO-HAM with a solar radiation-driven OH-proxy, *Atmos Chem Phys Discuss*, 14(7), 8915–8961, doi:10.5194/acpd-14-8915-2014, 2014.
- Pirjola, L., Kulmala, M., Wilck, M., Bischoff, A., Stratmann, F. and Otto, E.: Formation of Sulphuric Acid Aerosols and Cloud Condensation Nuclei: An Expression for Significant Nucleation and Model Comparison, *J. Aerosol Sci.*, 30(8), 1079–1094, 1999.
- Pirjola, L., O'Dowd, C. D., Brooks, I. M. and Kulmala, M.: Can new particle formation occur in the clean marine boundary layer?, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 105(D21), 26531–26546, doi:10.1029/2000JD900310, 2000.
- Pirjola, L., O'Dowd, C. D. and Kulmala, M.: A model prediction of the yield of cloud condensation nuclei from coastal nucleation events, *J. Geophys. Res. Atmospheres* 1984–2012, 107(D19), PAR–3, 2002.
- Pirjola, L., O'Dowd, C. D., Yoon, Y. J. and Sellegri, K.: Modelling iodine particle formation and growth from seaweed in a chamber, *Environ. Chem.*, 2(4), 271–281, 2006.
- Polian, G., Lambert, G., Ardouin, B. and Jegou, A.: Long-range transport of continental radon in subantarctic and antarctic areas, *Tellus B*, 38B(3–4), 178–189, doi:10.1111/j.1600-0889.1986.tb00185.x, 1986.
- Pöschl, U., Martin, S. T., Sinha, B., Chen, Q., Gunthe, S. S., Huffman, J. A., Borrmann, S., Farmer, D. K., Garland, R. M., Helas, G., Jimenez, J. L., King, S. M., Manzi, A., Mikhailov, E., Pauliquevis, T., Petters, M. D., Prenni, A. J., Roldin, P., Rose, D., Schneider, J., Su, H., Zorn, S. R., Artaxo, P. and Andreae, M. O.: Rainforest Aerosols as Biogenic Nuclei of Clouds and Precipitation in the Amazon, *Science*, 329(5998), 1513–1516, doi:10.1126/science.1191056, 2010.
- Quinn, P. K., Bates, T. S., Coffman, D. J. and Covert, D. S.: Influence of particle size and chemistry on the cloud nucleating properties of aerosols, *Atmos Chem Phys*, 8(4), 1029–1042, doi:10.5194/acp-8-1029-2008, 2008.
- Raes, F., Van Dingenen, R., Cuevas, E., Van Velthoven, P. F. and Prospero, J. M.: Observations of aerosols in the free troposphere and marine boundary layer of the subtropical Northeast Atlantic: Discussion of processes determining their size distribution, *J. Geophys. Res. Atmospheres* 1984–2012, 102(D17), 21315–21328, 1997.
- Retalis, D. A.: Chernobyl reactor accident consequences on small atmospheric ions concentration above Athens, *Pure Appl. Geophys.*, 125(4), 669–678, doi:10.1007/BF00879578, 1987.
- Riccobono, F., Schobesberger, S., Scott, C. E., Dommen, J., Ortega, I. K., Rondo, L., Almeida, J., Amorim, A., Bianchi, F., Breitenlechner, M., David, A., Downard, A., Dunne, E. M., Duplissy, J., Ehrhart, S., Flagan, R. C., Franchin, A., Hansel, A., Junninen, H., Kajos, M., Keskinen, H., Kupc, A., Kürten, A., Kvashin, A. N., Laaksonen, A., Lehtipalo, K., Makhmutov, V., Mathot, S., Nieminen, T., Onnela, A., Petäjä, T., Praplan, A. P., Santos, F. D., Schallhart, S., Seinfeld, J. H., Sipilä, M., Spracklen, D. V., Stozhkov, Y., Stratmann, F., Tomé, A., Tsagkogeorgas, G., Vaattovaara, P., Viisanen, Y., Vrtala, A., Wagner, P. E., Weingartner, E., Wex, H., Wimmer, D., Carslaw, K. S., Curtius, J., Donahue, N. M., Kirkby, J., Kulmala, M., Worsnop, D. R. and Baltensperger, U.: Oxidation Products of Biogenic Emissions Contribute to Nucleation of Atmospheric

Particles, *Science*, 344(6185), 717–721, doi:10.1126/science.1243527, 2014.

Rissler, J., Swietlicki, E., Zhou, J., Roberts, G., Andreae, M. O., Gatti, L. V. and Artaxo, P.: Physical properties of the sub-micrometer aerosol over the Amazon rain forest during the wet-to-dry season transition - comparison of modeled and measured CCN concentrations, *Atmos Chem Phys*, 4(8), 2119–2143, doi:10.5194/acp-4-2119-2004, 2004.

Rissler, J., Vestin, A., Swietlicki, E., Fisch, G., Zhou, J., Artaxo, P. and Andreae, M. O.: Size distribution and hygroscopic properties of aerosol particles from dry-season biomass burning in Amazonia, *Atmos Chem Phys*, 6(2), 471–491, doi:10.5194/acp-6-471-2006, 2006.

Roberts, G. C., Day, D. A., Russell, L. M., Dunlea, E. J., Jimenez, J. L., Tomlinson, J. M., Collins, D. R., Shinozuka, Y. and Clarke, A. D.: Characterization of particle cloud droplet activity and composition in the free troposphere and the boundary layer during INTEX-B, *Atmos Chem Phys*, 10(14), 6627–6644, doi:10.5194/acp-10-6627-2010, 2010.

Rose, C., Boulon, J., Hervo, M., Holmgren, H., Asmi, E., Ramonet, M., Laj, P. and Sellegri, K.: Long-term observations of cluster ion concentration, sources and sinks in clear sky conditions at the high-altitude site of the Puy de Dôme, France, *Atmos Chem Phys*, 13(22), 11573–11594, doi:10.5194/acp-13-11573-2013, 2013.

Rose, C., Sellegri, K., Asmi, E., Hervo, M., Freney, E., Junninen, H., Duplissy, J., Sipilä, M., Kontkanen, J., Lehtipalo, K. and Kulmala, M.: Major contribution of neutral clusters to new particle formation in the free troposphere, *Atmos Chem Phys Discuss*, 14(12), 18355–18388, doi:10.5194/acpd-14-18355-2014, 2014.

Rose, C., Sellegri, K., Velarde, F., Moreno, I., Ramonet, M., Weinhold, K., Krejci, R.,

Andrade, M., Wiedensohler, A. and Laj, P.: Frequent nucleation events at the high altitude station of Chacaltaya (5240 m a.s.l.), Bolivia, *Atmos. Environ.*, 102, 18–29, doi:10.1016/j.atmosenv.2014.11.015, 2015.

Rosenfeld, D., Lohmann, U., Raga, G. B., O'Dowd, C. D., Kulmala, M., Fuzzi, S., Reissell, A. and Andreae, M. O.: Flood or drought: how do aerosols affect precipitation?, *science*, 321(5894), 1309–1313, 2008.

Rosenfeld, D., Sherwood, S., Wood, R. and Donner, L.: Climate Effects of Aerosol-Cloud Interactions, *Science*, 343(6169), 379–380, doi:10.1126/science.1247490, 2014.

Rosen, J. M., Hofmann, D. J. and Gringel, W.: Measurements of ion mobility to 30 km, *J. Geophys. Res.*, 90, 5876–5884, doi:10.1029/JD090iD04p05876, 1985.

Schmeissner, T., Krejci, R., Ström, J., Birmili, W., Wiedensohler, A., Hochschild, G., Gross, J., Hoffmann, P. and Calderon, S.: Analysis of number size distributions of tropical free tropospheric aerosol particles observed at Pico Espejo (4765 m a.s.l.), Venezuela, *Atmos Chem Phys*, 11(7), 3319–3332, doi:10.5194/acp-11-3319-2011, 2011.

Schmidt, M.: Measurement and balancing of anthropogenic greenhouse gases in Germany, University of Heidelberg, Heidelberg, Germany., 1999.

Schmidt, M., Graul, R., Sartorius, H. and Levin, I.: Carbon dioxide and methane in continental Europe: a climatology, and 222Radon-based emission estimates, *Tellus B*, 48(4), 457–473, 1996.

Schobesberger, S., Franchin, A., Vana, M. and Kulmala, M.: Analysis of the ionization rate at a boreal forest measurement site in Finland in 2008, in: *Proceedings of the Finish center of Excellence and Graduate School in "Physics, Chemistry, Biology and*

- Meteorology of Atmospheric composition and Climate Change" Annual Workshop 27.-29.4.2009. Editors: Markku Kulmala, Jaana Bäck and Tuomo Nieminen, Rep. Ser. Aerosol Sci. 102, 386–389, 2009.
- Schobesberger, S., Väänänen, R., Leino, K., Virkkula, A., Backman, J., Pohja, T., Siivola, E., Franchin, A., Mikkilä, J., Paramonov, M., Aalto, P. P., Krejci, R., Petäjä, T. and Kulmala, M.: Airborne measurements over the boreal forest of southern Finland during new particle formation events in 2009 and 2010, *Boreal Environ. Res.*, 18(2), 145–163, 2013.
- Seaton, A., Godden, D., MacNee, W. and Donaldson, K.: Particulate air pollution and acute health effects, *The Lancet*, 345(8943), 176–178, doi:10.1016/S0140-6736(95)90173-6, 1995.
- Seidel, D. J., Ao, C. O. and Li, K.: Estimating climatological planetary boundary layer heights from radiosonde observations: Comparison of methods and uncertainty analysis, *J. Geophys. Res. Atmospheres* 1984–2012, 115(D16), 2010.
- Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N.: *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*, Wiley., 1998.
- Sellegri, K., Laj, P., Dupuy, R., Legrand, M., Preunkert, S. and Putaud, J.-P.: Size-dependent scavenging efficiencies of multicomponent atmospheric aerosols in clouds, *J. Geophys. Res.*, 108(D11), 4334, 2003.
- Sellegri, K., Yoon, Y. J., Jennings, S. G., O'Dowd, C. D., Pirjola, L., Cautenet, S., Chen, H. and Hoffmann, T.: Quantification of Coastal New Ultra-Fine Particles Formation from In situ and Chamber Measurements during the BIOFLUX Campaign, *Environ. Chem.*, 2(4), 260–270, 2005.
- Sihto, S.-L., Kulmala, M., Kerminen, V.-M., Dal Maso, M., Petäjä, T., Riipinen, I., Korhonen, H., Arnold, F., Janson, R., Boy, M., Laaksonen, A. and Lehtinen, K. E. J.: Atmospheric sulphuric acid and aerosol formation: implications from atmospheric measurements for nucleation and early growth mechanisms, *Atmos Chem Phys*, 6(12), 4079–4091, doi:10.5194/acp-6-4079-2006, 2006.
- Sihto, S.-L., Mikkilä, J., Vanhanen, J., Ehn, M., Liao, L., Lehtipalo, K., Aalto, P. P., Duplissy, J., Petäjä, T., Kerminen, V.-M. and others: Seasonal variation of CCN concentrations and aerosol activation properties in boreal forest, *Atmospheric Chem. Phys.*, 11(24), 13269–13285, 2011.
- Sipilä, M., Berndt, T., Petäjä, T., Brus, D., Vanhanen, J., Stratmann, F., Patokoski, J., Mauldin, R. L., Hyvärinen, A.-P., Lihavainen, H. and Kulmala, M.: The Role of Sulfuric Acid in Atmospheric Nucleation, *Science*, 327(5970), 1243–1246, doi:10.1126/science.1180315, 2010.
- Sloan, T. and Wolfendale, A. W.: Testing the proposed causal link between cosmic rays and cloud cover, *Environ. Res. Lett.*, 3(2), 024001, 2008.
- Smith, J. N., Barsanti, K. C., Friedli, H. R., Ehn, M., Kulmala, M., Collins, D. R., Scheckman, J. H., Williams, B. J. and McMurry, P. H.: Observations of aminium salts in atmospheric nanoparticles and possible climatic implications, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 107(15), 6634–6639, doi:10.1073/pnas.0912127107, 2010.
- Smith, J. N., Dunn, M. J., VanReken, T. M., Iida, K., Stolzenburg, M. R., McMurry, P. H. and Huey, L. G.: Chemical composition of atmospheric nanoparticles formed from nucleation in Tecamac, Mexico: Evidence for an important role for organic species in nanoparticle growth, *Geophys. Res. Lett.*, 35(4), n/a–n/a, doi:10.1029/2007GL032523, 2008.
- Spracklen, D. V., Carslaw, K. S., Kulmala, M., Kerminen, V.-M., Mann, G. W. and

- Sihto, S.-L.: The contribution of boundary layer nucleation events to total particle concentrations on regional and global scales, *Atmos Chem Phys*, 6(12), 5631–5648, doi:10.5194/acp-6-5631-2006, 2006.
- Spracklen, D. V., Carslaw, K. S., Kulmala, M., Kerminen, V.-M., Sihto, S.-L., Riipinen, I., Merikanto, J., Mann, G. W., Chipperfield, M. P. and Wiedensohler, A.: Contribution of particle formation to global cloud condensation nuclei concentrations, *Geophys. Res. Lett.*, 35(6), 2008.
- Suni, T., Kulmala, M., Hirsikko, A., Bergman, T., Laakso, L., Aalto, P. P., Leuning, R., Cleugh, H., Zegelin, S., Hughes, D., van Gorsel, E., Kitchen, M., Vana, M., Hörrak, U., Mirme, S., Mirme, A., Sevanto, S., Twining, J. and Tardos, C.: Formation and characteristics of ions and charged aerosol particles in a native Australian Eucalypt forest, *Atmos Chem Phys*, 8(1), 129–139, doi:10.5194/acp-8-129-2008, 2008.
- Svenningsson, B., Arneth, A., Hayward, S., Holst, T., Massling, A., Swietlicki, E., Hirsikko, A., Junninen, H., Riipinen, I., Vana, M., Maso, M. D., Hussein, T. and Kulmala, M.: Aerosol particle formation events and analysis of high growth rates observed above a subarctic wetland-forest mosaic, *Tellus B*, 60(3), 353–364, doi:10.1111/j.1600-0889.2008.00351.x, 2008.
- Tammet, H.: Aerosol electrical density: Interpretation and principles of measurement, Report Series in Aerosol Science (Helsinki), 19, 128–133, 1991.
- Tammet, H., Hörrak, U., Laakso, L. and Kulmala, M.: Factors of air ion balance in a coniferous forest according to measurements in Hyytiälä, Finland, *Atmos Chem Phys*, 6(11), 3377–3390, doi:10.5194/acp-6-3377-2006, 2006.
- Tammet, H. and Kulmala, M.: Simulation tool for atmospheric aerosol nucleation bursts, *J. Aerosol Sci.*, 36(2), 173–196, doi:10.1016/j.jaerosci.2004.08.004, 2005.
- Tao, W.-K., Chen, J.-P., Li, Z., Wang, C. and Zhang, C.: Impact of aerosols on convective clouds and precipitation, *Rev. Geophys.*, 50(2), 2012.
- Tunved, P., Hansson, H.-C., Kulmala, M., Aalto, P., Viisanen, Y., Karlsson, H., Kristensson, A., Swietlicki, E., Dal Maso, M., Ström, J. and Komppula, M.: One year boundary layer aerosol size distribution data from five nordic background stations, *Atmos Chem Phys*, 3(6), 2183–2205, doi:10.5194/acp-3-2183-2003, 2003.
- Twomey, S.: The influence of pollution on the shortwave albedo of clouds, *J. Atmospheric Sci.*, 34(7), 1149–1152, 1977.
- Usoskin, I. G., Gladysheva, O. G. and Kovaltsov, G. A.: Cosmic ray-induced ionization in the atmosphere: spatial and temporal changes, *J. Atmospheric Sol.-Terr. Phys.*, 66(18), 1791–1796, 2004.
- Vaattovaara, P., Huttunen, P. E., Yoon, Y. J., Joutsensaari, J., Lehtinen, K. E. J., O'Dowd, C. D. and Laaksonen, A.: The composition of nucleation and Aitken modes particles during coastal nucleation events: evidence for marine secondary organic contribution, *Atmospheric Chem. Phys.*, 6(12), 4601–4616, 2006.
- Vakkari, V., Laakso, H., Kulmala, M., Laaksonen, A., Mabaso, D., Molefe, M., Kgabi, N. and Laakso, L.: New particle formation events in semi-clean South African savannah, *Atmos Chem Phys*, 11(7), 3333–3346, doi:10.5194/acp-11-3333-2011, 2011.
- Vana, M., Ehn, M., Petäjä, T., Vuollekoski, H., Aalto, P., de Leeuw, G., Ceburnis, D., O'Dowd, C. D. and Kulmala, M.: Characteristic features of air ions at Mace Head on the west coast of Ireland, *Atmospheric Res.*, 90(2), 278–286, 2008.

- Vana, M., Hirsikko, A., Tammet, E., Aalto, P., Kulmala, M., Verheggen, B., Cozic, J., Weingartner, E. and Baltensperger, U.: Characteristics of air ions and aerosol particles at the high alpine research station Jungfraujoch, Proc. 7-Th Int. Aerosol Conf. Am. Assoc. Aerosol Res. AAAR, ISBN 978-0-9788735-0-9, 1427, 2006.
- Vanhanen, J., Mikkilä, J., Lehtipalo, K., Sipilä, M., Manninen, H. E., Siivola, E., Petäjä, T. and Kulmala, M.: Particle Size Magnifier for Nano-CN Detection, *Aerosol Sci. Technol.*, 45(4), 533–542, doi:10.1080/02786826.2010.547889, 2011.
- Vehkamäki, H., Kulmala, M., Napari, I., Lehtinen, K. E., Timmreck, C., Noppel, M. and Laaksonen, A.: An improved parameterization for sulfuric acid–water nucleation rates for tropospheric and stratospheric conditions, *J. Geophys. Res. Atmospheres* 1984–2012, 107(D22), AAC-3, 2002.
- Venzac, H., Sellegri, K. and Laj, P.: Nucleation events detected at the high altitude site of the Puy de Dôme Research Station, France, *Boreal Environ. Res.*, 12(3), 345–359, 2007.
- Venzac, H., Sellegri, K., Laj, P., Villani, P., Bonasoni, P., Marinoni, A., Cristofanelli, P., Calzolari, F., Fuzzi, S. and Decesari, S.: High frequency new particle formation in the Himalayas, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 105(41), 15666–15671, 2008.
- Venzac, H., Sellegri, K., Villani, P., Picard, D. and Laj, P.: Seasonal variation of aerosol size distributions in the free troposphere and residual layer at the puy de Dôme station, France, *Atmos Chem Phys*, 9(4), 1465–1478, doi:10.5194/acp-9-1465-2009, 2009.
- Vignati, E., Wilson, J. and Stier, P.: M7: An efficient size-resolved aerosol microphysics module for large-scale aerosol transport models, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 109(D22), D22202, doi:10.1029/2003JD004485, 2004.
- Villani, P., Picard, D., Michaud, V., Laj, P. and Wiedensohler, A.: Design and validation of a volatility hygroscopic tandem differential mobility analyzer (VH-TDMA) to characterize the relationships between the thermal and hygroscopic properties of atmospheric aerosol particles, *Aerosol Sci. Technol.*, 42(9), 729–741, 2008.
- Walcek, C. J., Stockwell, W. R. and Chang, J. S.: Theoretical estimates of the dynamic, radiative and chemical effects of clouds on tropospheric trace gases, *Atmospheric Res.*, 25(1), 53–69, 1990.
- Wang, J., McGraw, R. L. and Kuang, C.: Growth of atmospheric nano-particles by heterogeneous nucleation of organic vapor, *Atmos Chem Phys*, 13(13), 6523–6531, doi:10.5194/acp-13-6523-2013, 2013a.
- Wang, J. and Wexler, A. S.: Adsorption of organic molecules may explain growth of newly nucleated clusters and new particle formation, *Geophys. Res. Lett.*, n/a–n/a, doi:10.1002/grl.50455, 2013.
- Wang, Z. B., Hu, M., Wu, Z. J., Yue, D. L., He, L. Y., Huang, X. F., Liu, X. G. and Wiedensohler, A.: Long-term measurements of particle number size distributions and the relationships with air mass history and source apportionment in the summer of Beijing, *Atmos Chem Phys*, 13(20), 10159–10170, doi:10.5194/acp-13-10159-2013, 2013b.
- Weber, R. J., Clarke, A. D., Litchy, M., Li, J., Kok, G., Schillawski, R. D. and McMurry, P. H.: Spurious aerosol measurements when sampling from aircraft in the vicinity of clouds, *J. Geophys. Res.*, 103(D21), 28337, doi:10.1029/98JD02086, 1998.
- Wehner, B., Petäjä, T., Boy, M., Engler, C., Birmili, W., Tuch, T., Wiedensohler, A. and Kulmala, M.: The contribution of

sulfuric acid and non-volatile compounds on the growth of freshly formed atmospheric aerosols, *Geophys. Res. Lett.*, 32(17), n/a-n/a, doi:10.1029/2005GL023827, 2005.

Weigel, R., Hermann, M., Curtius, J., Voigt, C., Walter, S., Böttger, T., Lepukhov, B., Belyaev, G. and Borrmann, S.: Experimental characterization of the COndensation PArticle counting System for high altitude aircraft-borne application, *Atmos Meas Tech*, 2(1), 243–258, doi:10.5194/amt-2-243-2009, 2009.

Wen, J., Zhao, Y. and Wexler, A. S.: Marine particle nucleation: Observation at Bodega Bay, California, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 111(D8), D08207, doi:10.1029/2005JD006210, 2006.

Westervelt, D. M., Pierce, J. R., Riipinen, I., Trivittayanurak, W., Hamed, A., Kulmala, M., Laaksonen, A., Decesari, S. and Adams, P. J.: Formation and growth of nucleated particles into cloud condensation nuclei: model-measurement comparison, *Atmos Chem Phys*, 13(15), 7645–7663, doi:10.5194/acp-13-7645-2013, 2013.

Wex, H., McFiggans, G., Henning, S. and Stratmann, F.: Influence of the external mixing state of atmospheric aerosol on derived CCN number concentrations, *Geophys. Res. Lett.*, 37(10), 2010.

Wiedensohler, A.: An approximation of the bipolar charge distribution for particles in the submicron size range, *J. Aerosol Sci.*, 19(3), 387–389, 1988.

Wiedensohler, A., Birmili, W., Nowak, A., Sonntag, A., Weinhold, K., Merkel, M., Wehner, B., Tuch, T., Pfeifer, S., Fiebig, M., Fjåraa, A. M., Asmi, E., Sellegri, K., Depuy, R., Venzac, H., Villani, P., Laj, P., Aalto, P., Ogren, J. A., Swietlicki, E., Williams, P., Roldin, P., Quincey, P., Hüglin, C., Fierz-Schmidhauser, R., Gysel, M., Weingartner, E., Riccobono, F., Santos, S., Grüning, C.,

Faloon, K., Beddows, D., Harrison, R., Monahan, C., Jennings, S. G., O'Dowd, C. D., Marinoni, A., Horn, H.-G., Keck, L., Jiang, J., Scheckman, J., McMurry, P. H., Deng, Z., Zhao, C. S., Moerman, M., Henzing, B., de Leeuw, G., Löschau, G. and Bastian, S.: Mobility particle size spectrometers: harmonization of technical standards and data structure to facilitate high quality long-term observations of atmospheric particle number size distributions, *Atmospheric Meas. Tech.*, 5(3), 657–685, doi:10.5194/amt-5-657-2012, 2012.

Wiedensohler, A., Cheng, Y. F., Nowak, A., Wehner, B., Achtert, P., Berghof, M., Birmili, W., Wu, Z. J., Hu, M. and Zhu, T.: Rapid aerosol particle growth and increase of cloud condensation nucleus activity by secondary aerosol formation and condensation: A case study for regional air pollution in northeastern China, *J. Geophys. Res. Atmospheres* 1984–2012, 114(D2), 2009.

Wiedensohler, A., Hansson, H.-C., Orsini, D., Wendisch, M., Wagner, F., Bower, K. N., Chouurlarton, T. W., Wells, M., Parkin, M. and Acker, K.: Night-time formation and occurrence of new particles associated with orographic clouds, *Atmos. Environ.*, 31(16), 2545–2559, 1997.

Wilhelm, S., Eichkorn, S., Wiedner, D., Pirjola, L. and Arnold, F.: Ion-induced aerosol formation: new insights from laboratory measurements of mixed cluster ions $\text{HSO}_4\text{-(H}_2\text{SO}_4)_a\text{(H}_2\text{O)}_w$ and $\text{H}^+\text{(H}_2\text{SO}_4)_a\text{(H}_2\text{O)}_w$, *Atmos. Environ.*, 38(12), 1735–1744, 2004.

Wimmer, D., Lehtipalo, K., Franchin, A., Kangasluoma, J., Kreissl, F., Kürten, A., Kupc, A., Metzger, A., Mikkilä, J., Petäjä, T., Riccobono, F., Vanhanen, J., Kulmala, M. and Curtius, J.: Performance of diethylene glycol-based particle counters in the sub-3 nm size range, *Atmospheric Meas. Tech.*, 6(7), 1793–1804, doi:10.5194/amt-6-1793-2013, 2013.

- Xing, J., Pleim, J., Mathur, R., Pouliot, G., Hogrefe, C., Gan, C.-M. and Wei, C.: Historical gaseous and primary aerosol emissions in the United States from 1990 to 2010, *Atmos Chem Phys*, 13(15), 7531–7549, doi:10.5194/acp-13-7531-2013, 2013.
- Yli-Juuti, T., Nieminen, T., Hirsikko, A., Aalto, P. P., Asmi, E., Hörrak, U., Manninen, H. E., Patokoski, J., Dal Maso, M., Petäjä, T., Rinne, J., Kulmala, M. and Riipinen, I.: Growth rates of nucleation mode particles in Hyytiälä during 2003–2009: variation with particle size, season, data analysis method and ambient conditions, *Atmos Chem Phys*, 11(24), 12865–12886, doi:10.5194/acp-11-12865-2011, 2011.
- Yli-Juuti, T., Riipinen, I., Aalto, P. P., Nieminen, T., Maenhaut, W., Janssens, I. A., Claeys, M., Salma, I., Ocskay, R. and Hoffer, A.: Characteristics of new particle formation events and cluster ions at K-pusztá, Hungary, *Boreal Environ. Res.*, 14(4), 683–698, 2009.
- Young, L.-H., Benson, D. R., Montanaro, W. M., Lee, S.-H., Pan, L. L., Rogers, D. C., Jensen, J., Stith, J. L., Davis, C. A., Campos, T. L., Bowman, K. P., Cooper, W. A. and Lait, L. R.: Enhanced new particle formation observed in the northern midlatitude tropopause region, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 112(D10), D10218, doi:10.1029/2006JD008109, 2007.
- Yue, D. L., Hu, M., Zhang, R. Y., Wu, Z. J., Su, H., Wang, Z. B., Peng, J. F., He, L. Y., Huang, X. F., Gong, Y. G. and others: Potential contribution of new particle formation to cloud condensation nuclei in Beijing, *Atmos. Environ.*, 45(33), 6070–6077, 2011.
- Yu, F.: Altitude variations of cosmic ray induced production of aerosols: Implications for global cloudiness and climate, *J. Geophys. Res.*, 107(A7), 1118, 2002.
- Yu, F. and Turco, R. P.: Ultrafine aerosol formation via ion-mediated nucleation, *Geophys. Res. Lett.*, 27(6), 883–886, 2000.
- Yu, H., Remer, L. A., Chin, M., Bian, H., Kleidman, R. G. and Diehl, T.: A satellite-based assessment of transpacific transport of pollution aerosol, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 113(D14), n/a–n/a, doi:10.1029/2007JD009349, 2008.
- Zhang, K., Feichter, J., Kazil, J., Wan, H., Zhuo, W., Griffiths, A. D., Sartorius, H., Zahorowski, W., Ramonet, M., Schmidt, M., Yver, C., Neubert, R. E. M. and Brunke, E.-G.: Radon activity in the lower troposphere and its impact on ionization rate: a global estimate using different radon emissions, *Atmos Chem Phys*, 11(15), 7817–7838, doi:10.5194/acp-11-7817-2011, 2011.
- Zhang, K. M. and Wexler, A. S.: A hypothesis for growth of fresh atmospheric nuclei, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 107(D21), AAC 15–1–AAC 15–6, doi:10.1029/2002JD002180, 2002.
- Zhang, R., Suh, I., Zhao, J., Zhang, D., Fortner, E. C., Tie, X., Molina, L. T. and Molina, M. J.: Atmospheric New Particle Formation Enhanced by Organic Acids, *Science*, 304(5676), 1487–1490, doi:10.1126/science.1095139, 2004.
- Zhang, R., Wang, L., Khalizov, A. F., Zhao, J., Zheng, J., McGraw, R. L. and Molina, L. T.: Formation of nanoparticles of blue haze enhanced by anthropogenic pollution, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 106(42), 17650–17654, doi:10.1073/pnas.0910125106, 2009.
- Zhou, J., Swietlicki, E., Berg, O. H., Aalto, P. P., Hameri, K., Nilsson, E. D. and Leck, C.: Hygroscopic properties of aerosol particles over the central Arctic Ocean during summer, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 106, 32, 2001.
- Zimmerman, P. R., Greenberg, J. P. and Westberg, C. E.: Measurements of atmospheric hydrocarbons and biogenic

emission fluxes in the Amazon Boundary layer, J. Geophys. Res. Atmospheres, 93(D2), 1407-1416, doi:10.1029/JD093iD02p01407, 1988.

Annexes: Publications

I. **Annexe 1: “ Long-term observations of cluster ion concentration, sources and sinks in clear sky conditions at the high altitude site of the puy de Dôme, France” (publié dans Atmospheric Chemistry and Physics en Novembre 2013)**

C. Rose¹, J. Boulon¹, M. Hervo¹, H. Holmgren¹, E. Asmi², M. Ramonet³, P. Laj⁴, and K. Sellegri¹

[1]{Laboratoire de Météorologie Physique CNRS UMR6016, Observatoire de Physique du Globe de Clermont-Ferrand, Université Blaise Pascal, France}

[2]{Finnish Meteorological Institute, P.O. Box 503, 00101 Helsinki, Finland}

[3]{Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, UMR Commissariat à l'Energie Atomique/CNRS 1592, Gif-sur-Yvette, France}

[4]{Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, CNRS UMR5183, Université Joseph Fourier Grenoble 1, Saint Martin d'Hères, France}

Abstract

Cluster particles (0.8 – 1.9 nm) are key entities involved in nucleation and new particle formation processes in the atmosphere. Cluster ions were characterized in clear sky conditions at the puy de Dôme station (1465 m a.s.l). The studied dataset spread over five years (February 2007 – February 2012), which provided a unique chance to observe seasonal variations of cluster ion properties at high altitude. Statistical values of the cluster ion concentrations and diameters are reported for both positive and negative polarities. Cluster ions were found to be ubiquitous at the puy de Dôme and displayed an annual variation with lower concentrations in spring. Positive cluster ions were less numerous than negative, but were larger in diameter. Negative cluster ion properties were not sensitive to the occurrence of a new particle formation (NPF) event while positive cluster ions appeared to be significantly more numerous and larger on event days. The parameters of the balance equation for the positive cluster concentration are reported, separately for the different seasons and for the NPF event days and non-event days. The steady state assumption suggests that the ionization rate is balanced with two sinks: the ion recombination and the attachment onto background aerosol particles, referred to as “aerosol ion sink”. The aerosol ion sink was predominant compared to the recombination sink. The positive ionization rates derived from the balance equation (Q_{calc}) were well correlated with the ionization rates

obtained from radon measurement (Q_{meas}). When ignoring the gamma radiation contribution to the ion production, Q_{calc} is on average higher than Q_{meas} during the warm season. In contrast, when a seasonal gamma contribution is taken into account, Q_{meas} always exceeds Q_{calc} . We found that neither the aerosol ion sink nor the ionization rate (calculated or measured, with or without the gamma contribution) were significantly different on event days compared to non-event days, and thus, they were not able to explain the different positive cluster concentrations between event and non-event days. Hence, the excess of positive small ions on event days may derive from an additional constant source of ions leading to a non steady state.

1.1. Introduction

In polluted areas, atmospheric aerosol particles often affect visibility and have undesirable effects on human health (Seaton et al., 1995). On a more global scale, aerosol particles influence the Earth's climate system by scattering and absorbing incoming solar radiation (direct effect) and by affecting several cloud properties (indirect effect). Despite the fact that atmospheric research, especially climate and pollution studies, has been the focus of the scientific community during recent decades, the radiative forcing associated to the aerosol indirect effect still has a large uncertainty (IPCC, 2007).

A better understanding of the indirect effect requires, in particular, more accurate information on secondary aerosol particle sources and thus on the nucleation process. Measurements, as well as recent model investigations, suggest that atmospheric nucleation is an important source of aerosol particles and cloud condensation nuclei (CCN) (Kerminen et al., 2012; Makkonen et al., 2012) but the very first steps of the nucleation process remain uncertain. Indeed, the formation and growth of ultrafine aerosol particles in the atmosphere has been studied during recent decades in various locations (see Kulmala et al., 2004b for a review) but the mechanisms involved in the particle formation are still unclear, mostly because of instrumental limitations.

Much effort has been made during the last few years to develop instruments able to detect freshly nucleated neutral particles down to 1 nm sizes. Since electrical methods used in the NAIS (Neutral cluster and Air Ion Spectrometer, Mirme and Mirme, 2013) cannot ensure reliable concentrations for neutral particles smaller than ~1.6 - 1.7 nm due to the post-filtering process of corona-generated ions (Asmi et al., 2009; Manninen et al., 2011), condensation particle counting methods have been more deeply investigated, especially with the Particle Size Magnifier (PSM) (see for example Kim et al., 2003; Vanhanen et al., 2011; Kuang et al., 2012a). However, in their recent paper, Kangasluoma et al. (2013) have shown that in the case of the PSM, measurements were greatly dependent on both the relative humidity and the chemical composition of the sampled particles. In that case, data analysis requires a very good knowledge of the sampling conditions and calibrations corresponding to the prevailing conditions. That is why the study of air ions certainly remains a robust path to gain information on the smallest cluster particles (here particles with mobilities up to $3.162 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in NTP conditions, corresponding to a mobility diameter, i.e. Millikan diameter, of

0.8 nm; see Mäkelä et al. (1996) for more details on the law of size – mobility conversion applied in this work).

Air ions are carriers of electrical current in the atmosphere. The air ion population is commonly divided into small, or cluster, intermediate and large ions. The “cluster ions” or “small ions”, which are in the scope of this paper, are the ions with a mobility diameter greater than $0.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (roughly corresponding to particle Millikan diameters smaller than 1.9 nm). Thus, they are the most relevant for new particle formation studies, which explains why their behaviour has already been deeply studied in various locations. A recent review article by Hirsikko et al. (2011) based on ca. 260 publications provides an overview of the main observations concerning small ions concentration as well as their connection with nucleation. Atmospheric cluster ions are produced by external radiation, such as gamma radiation and galactic cosmic rays (GCR), and by airborne radionuclides, mainly radon and thoron. Above the ocean, GCR are the principal source for cluster ions (Hensen and van der Hage, 1994) while in continental areas, the production of ions is mostly due to external radiation. External radiation displays seasonal variations while daily variation of the small ion production is mainly driven by the variation of the radon and thoron concentrations (Laakso et al., 2004; Hirsikko et al., 2007b).

The ionization rates have already been well studied during the last century and overviews of the earliest results can be found in Chalmers (1967) and Israël (1970). The ionization rate strongly depends on the measurement site since it is affected by different factors such as the content of radioactive matter in the ground, the soil properties, the snow cover and the orography. In addition, the altitude was shown to have an influence on the ionization rate (Rosen et al., 1985). Tammet et al. (2006) reported measurements performed at two different heights in Hyytiälä, Finland, (2 and 14 m). They observed higher cluster concentrations at 2 m, which could be explained by a reduced vegetal sink and increased ion production by radon activity close to the ground. The role of radon was also pointed out by Dhanorkar and Kamra (1994) in Pune, India, where the highest cluster concentrations coincided with weak mixing and incoming air enriched with radon from the surrounding mountains.

Ions are believed to be involved in nucleation processes, through the ion induced nucleation mechanism (Laakso et al., 2002; Lovejoy et al., 2004; Luts et al., 2006; Kazil et al., 2008; Nieminen et al., 2011). A connection between GCR, aerosols and clouds through the nucleation process was proposed by Dickinson (1975): sulphate aerosol particles forming from ions produced by GCR might grow to CCN sizes and form cloud droplets. In that case, the variation of GCR ionization over the solar cycle would have a direct impact on cloud properties (lifetime, albedo) and thus on the radiative forcing of the Earth. However, more recent studies did not find significant support for a correlation between the variation in GCR ionization and low cloud cover (Sloan and Wolfendale, 2008). For the ion induced nucleation mechanism, the ionization rate is a key entity governing the nucleation rate.

The ionization rate can be obtained from direct measurements or it can be derived from calculations based on the balance equation for the concentration of small ions (Israël, 1970). Small ion properties including ionization rate have been discussed in various

environments (Hörrak et al., 2003, 2008; Vana et al., 2008; Yli-Juuti et al., 2009). For example, the small ion population was shown to be very sensitive to the presence of clouds at high altitude sites (Lihavainen et al., 2007; Venzac et al., 2007). The authors have reported that in cloudy conditions small ions were mainly lost on cloud droplets while in clear sky conditions aerosol particles and the ion-ion recombination process were responsible for the loss of ions. All the studies previously mentioned are based on datasets rarely exceeding one year. To our knowledge, the analysis proposed in this paper is the first one based on such an extended dataset for small ion properties.

We report seasonal and diurnal variability of cluster ion concentration and size measured over a five-year period (February 2007- February 2012) in clear sky conditions at the puy de Dôme station (corresponding to 842 days). Cluster ions were measured with an Air Ion Spectrometer (AIS) which detects ions in the range of $0.0013 - 3.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, corresponding to particle diameters between 0.8 and 42 nm. The behaviour of positive cluster ions is specifically investigated, with the goal of identifying the sinks and sources responsible for the reported positive cluster ion concentrations, with a special focus on the differences observed between new particle formation event days and non-event days.

1.2. Measurements and methods

1.2.a. Measurement site

Measurements were conducted at the puy de Dôme (PDD) site in central France ($45^{\circ}46' \text{ N}$, $2^{\circ}57' \text{ E}$) which is part of the EMEP/GAW/ACTRIS networks. The station is located at the top of the puy de Dôme mountain (1465 m a.s.l), which is one of the youngest volcanoes of the Chaîne des Puys. It is also the highest, with a height of 550 m relative to its base. The station is situated in an environment mainly characterized by fields and forest but one should note the presence of a TV transmitter antenna (73 m high) close to the station, at the top of the mountain. The nearest city, Clermont-Ferrand (300 000 inhabitants), is located 16 km east of the mountain. A more complete description of the station can be found in (Asmi et al., 2011a; Freney et al., 2011).

1.2.b. The Air Ion Spectrometer (AIS)

The ion size distributions were measured with (N)AIS (Airel Ltd., Mirme et al., 2007, Mirme and Mirme, 2013) which allows ion detection in the mobility range $0.0013 - 3.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, corresponding to mobility diameter, i.e. Millikan diameter, of 0.8 – 42 nm (Mäkelä et al., 1996). During the whole measurement period, three different instruments were used, the AIS 7, NAIS 3 and NAIS 13. From February 2007 to the end of 2010, the instrument was operating in a shelter, with a short inlet (length 30 cm, inner diameter 3 cm), sampling approximately 2 m high from the ground. At the end of 2010, the instrument moved onto the roof of a station located close to the temporary shelter, sampling 11 m high from the ground with the same individual non-heated short inlet. For the two different measurement setups, one should note that measured ion size distributions were directly influenced by the presence of a cloud. The AIS has two identical, cylindrical Differential Mobility Analyzers (DMA) for the simultaneous measurement of positive and negative ions. Each analyser has a sample flow rate of 30 L min^{-1} and a sheath flow rate of 60 L min^{-1} . Such high flow rates are used to avoid diffusion losses and ensure a significant signal to noise ratio, even when ion

concentrations are low. The inner cylinder of each analyser is divided into four isolated parts which maintain a constant voltage during a measurement cycle. The outer cylinder is divided into 21 isolated rings connected to 21 electrometers. Naturally charged particles are moved by a radial electric field from the inner cylinder of the DMA to the outer cylinder. The current carried by the ions is further amplified and measured with electrometers. Each measurement cycle is followed by an offset measurement during which particles in the sample air are charged by a unipolar corona charger and electrically filtered. During the whole measurement period and for all three instruments, the offset cycle was at least as long as the measurement cycle to ensure a good signal to noise ratio.

1.2.c. Radon measurements

Radon at puy de Dôme is measured with the active deposit method (Polian et al., 1986; Biraud et al., 2000). The method is based on the measurement of ^{222}Rn daughters (^{218}Po , ^{214}Bi , ^{214}Po) which are absorbed onto atmospheric particles. Total active deposits of those daughters are accumulated on a cellulose filter during one hour (air is sampled on the roof of the station, 11m above the ground). Then the filter is automatically moved under one alpha detector coupled to a photo-multiplicator. Total α radioactive decay is measured every 10 min over the span of one hour. The measurement error is estimated to be 10 to 20% (Polian et al., 1986). A correction is performed on the calculated ^{222}Rn activities to consider the radioactive disequilibrium between ^{222}Rn and its short-lived daughters. A disequilibrium factor of 1.15, like the one estimated by Schmidt (1999) for a similar mountain station at Schauinsland, Germany, was used for correcting the data.

1.2.d. Auxiliary measurements

In addition to the AIS size distributions, auxiliary measurements were used in the current study. Routine meteorological parameters such as wind speed and direction, temperature, pressure and relative humidity are continuously recorded at the station. The aerosol particle number size distributions (10 - 420 nm) were measured with a Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS). The hygroscopic properties of the aerosol particles were obtained from a Hygroscopic Tandem Differential Mobility Analyser (HTDMA). The SMPS and the HTDMA are both custom built instruments and were operating behind a Whole Air Inlet (WAI) with a cut-off size of 30 μm . More detailed explanations on the SMPS and the inlet system can be found in Venzac et al. (2009) and complementary information on the HTDMA is available in Duplissy et al. (2009). In-cloud conditions were filtered out by using either liquid water content (LWC) measurements or RH data when LWC measurements were not available. The limit value $\text{RH} = 98\%$ was used to distinguish in-cloud and out-of-cloud conditions.

1.2.e. Data analysis

i. The simplified balance equation for small ions

The initial balance equation for the small ions concentration originates from Israël (1970):

$$\frac{dn_{\pm}}{dt} = Q_{\pm} - \alpha n_{\pm} n_{\mp} - n_{\pm} \int_{d_p}^{\infty} \sum_{q=-\infty}^{\infty} \beta_{\pm}(d_p, q) N(d_p, q) dd_p \quad (1)$$

where Q_{\pm} is the positive or negative ion production rate, n_{\pm} is the concentration of positive or negative small ions, α is the ion-ion recombination coefficient, $\beta_{\pm}(d_p, q)$ is the small ion-aerosol particle attachment coefficient, q is the charge of the aerosol particle and $N(d_p, q)$ is the concentration of aerosol particles. Equation (1) can be simplified under the assumptions that there are 1) small ions in a bipolar environment, 2) equal concentrations of negative and positive small ions, and 3) symmetrical charging of aerosol particles. The resulting simplified balance equation for cluster ions concentration is given by Hoppel et al. (1986):

$$\frac{dn}{dt} = Q - \alpha n^2 - \beta_{eff} N_{tot} n \quad (2)$$

where n is the cluster ions concentration, β_{eff} is the effective ion-particle attachment coefficient and N_{tot} is the total aerosol particle concentration. Two processes responsible for the loss of small ions are taken into account in Eq. (2). The first is the ion recombination (αn) while the second represents the adsorption of small ions onto aerosol particles ($\beta_{eff} N_{tot}$) and will be referred to as “aerosol ion sink” (S_a) in the following sections. The calculation of the ion recombination sink was done using the common average value of $1.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ for coefficient α in continental areas (Hoppel et al., 1986). The loss of ions by ion induced nucleation is not considered in the balance equation for small ions. In the case of steady state, the ionization rate can be derived from Eq. (2):

$$Q = \alpha n^2 + \beta_{eff} N_{tot} n \quad (3)$$

The aerosol ion sink was calculated using a simple approximation function from Tammet (1991) and further improved by Hörrak et al. (2008) for the single size ion-aerosol attachment coefficient $w(d_p)$:

$$S_a = \beta_{eff} N_{tot} = \int_{d_p} w(d_p) N(d_p) dd_p = \int_{d_p} \sqrt{\frac{d_p - 1nm}{d_p + 5nm}} \frac{d_p}{40nm} 10^{-6} N(d_p) dd_p \quad (4)$$

where the aerosol particle diameter d_p is given in nanometers. In this study, the aerosol ion sink was calculated by exclusively using the SMPS aerosol size distribution (10 - 420 nm). This can be argued for by the fact that the median contribution of larger particles (0.45-17.5 μm) to the ion sink (calculated between February 2010 and December 2011 from an Optical Particle Counter (OPC) size distributions) only represented a fraction of 1.23% and 2.08% of the sink derived from the SMPS, when considering dry and wet diameters, respectively. The same observation was reported by Hörrak et al. (2008) in Hyytiälä.

ii. Nucleation events classification

The classification of event days was achieved visually using the contour plot of the positive and negative ion size distributions. Data were first separated into three main groups: undefined, non-event and nucleation event days according to Dal Maso et al. (2005). A closer analysis suggested by Yli-Juuti et al. (2009) and based on previous work by Hirsikko et al. (2007a) and Vana et al. (2008) was then performed to classify event days into different classes (Ia, Ib, II and Bump) according to their applicability to a growth rate and a nucleation rate analysis:

- Ia: a continuous growth is observed from the cluster size (0.5 nm) up to particles larger than 20 nm;
- Ib: these events are weaker than Ia events and the growth may be interrupted on some size ranges but the growth rate analysis remains possible;
- II: an event is clearly detected but the growth is definitely not regular and the shape of the size distribution evolution is unclear. Further analysis of the event characteristics is complicated or impossible;
- Bump: a burst of clusters is visible but it is not followed by a significant growth and particle formation process.

1.3. Results and discussion

1.3.a. New particle formation event statistics

The purpose of this section is only to discuss new particle formation (NPF) event frequency and type at the PDD station in order to further examine the behaviour of cluster ions on event and non-event days in the next sections. Formation and growth rate analysis are beyond the scope of this paper and were performed in Boulon et al. (2011).

The monthly mean NPF event frequency at the puy de Dôme is presented in Fig. 1, initially considering the whole dataset (in-cloud measurements will be excluded in the next sections). A summary of the classification of the days into event, non-event and undefined categories according to the season and for the whole measurement period is given in Table 1. The NPF event frequency on the entire dataset was around 23.4%, which is somewhat smaller than previously reported (30.8%) in the studies by Boulon et al. (2011) or Venzac et al. (2007), performed on shorter time periods. In the present study, it was possible to distinguish three maxima with frequencies equal or greater than 30% (one in late winter/early spring, one in summer and one in late fall); in the previous work from Boulon et al. (2011), the same pattern was observed but the maxima were slightly higher (around 40%) and they were obtained earlier in the summer and fall. Despite the fact that the influence of the event classification on cluster ion characteristics will not be deeply discussed later in this study, the frequency of each class is given according to the season and for the entire dataset as additional information in Table 1. Considering all the seasons, Ia events are rare since they represent on average only 8.8% (7.1 - 11%) of all events. In winter and spring,

class II events are dominant with 44.7 and 33.1% respectively while in summer and fall, “bump” type events are predominant with 65.6 and 40.4% respectively. When considering the whole measurement period, “bump” type events occur the most frequently, representing 39.3% of the events detected at the station. At altitude sites such as the puy de Dôme, air masses might not be homogeneous over the whole diurnal cycle, as they are influenced alternatively by boundary layer (BL) air masses and free tropospheric air masses. Moreover, the presence of clouds is frequent at the station, eventually interrupting the NPF process. Hence, the aerosol particle growth during the NPF process is likely to be less regular than at BL stations.

Table 1. Statistics on event, non-event and undefined days observed at the puy de Dôme (February 2007 - February 2012). In case of event days, additional statistics concerning the type of event are reported.

	NPF event days						Non-event days	Undefined days
	Number	Frequency (%)	Type of event (%)				Number	Number
			Ia	Ib	II	Bump		
Winter	85	18	7	18	45	29	88	2
Spring	117	25	11	32	33	24	111	2
Summer	122	27	8	7	19	66	122	4
Fall	109	24	8	21	30	40	78	2
All seasons	433	23	9	20	29	39	414	10

The influence of several atmospheric parameters as well as air mass back trajectories on NPF event characteristics at the puy de Dôme was previously studied by Boulon et al.

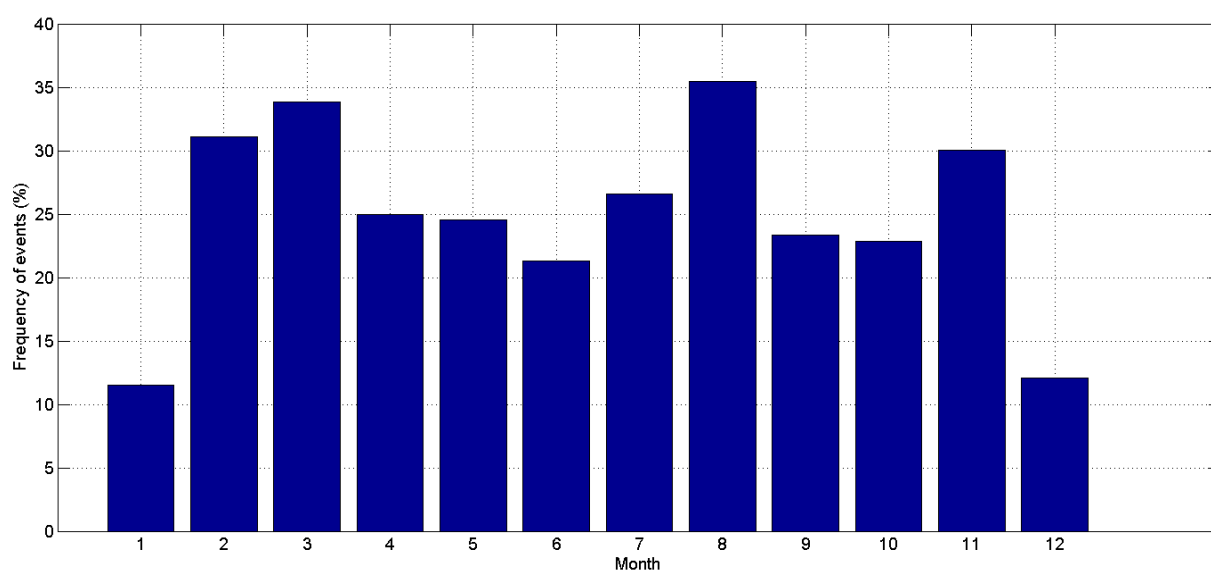


Fig. 1. Monthly mean nucleation frequencies at the puy de Dôme. February 2007 – February 2012, puy de Dôme.

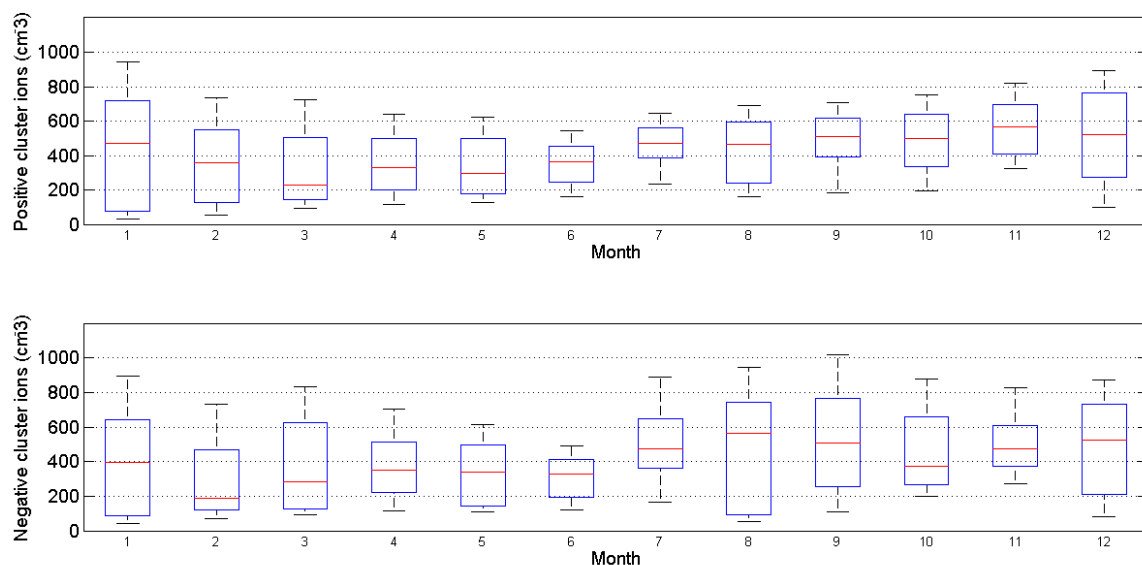


Fig. 2. Annual variation of cluster ion (0.8 -1.9 nm) concentration. Red line represents the median value, bottom and top sides of the blue boxes symbolize the 25th and 75th percentile respectively and the extremities of the black lines stand for the 10th and 90th percentile. Statistics are based on hourly median concentrations. February 2007 – February 2012, puy de Dôme.

(2011). Only the relative humidity, the ozone concentration and the condensation sink showed significant differences between NPF and non-NPF event days, with lower values on event days. The link between the occurrence of NPF events and cluster ion properties will be discussed in the following sections.

1.3.b. Cluster ion concentration and size

It is first important to note that during the five year measurement period, no discontinuities in the cluster ion concentration that could be explained by the use of three different instruments at two different places were detected. Figure 2 shows the annual variation of the median concentration of the positive (upper panel) and negative (bottom panel) cluster ions obtained after filtering out the cloudy conditions. Based on the five year measurement period, both positive and negative cluster ions are always present at the puy de Dôme and their monthly-median concentrations display similar annual trends, with lower values in late winter – early spring. Negative ion concentrations are on average slightly higher than positive ones and they also spread over a larger range of values, but considering the two polarities, the monthly-median concentrations typically vary between 200 and 600 cm⁻³. For positive ions, the highest monthly-median concentration is 569 cm⁻³ in November whereas the lowest is in March (229 cm⁻³). For negative ions the highest concentration is 566 cm⁻³ in August while the lowest is 189 cm⁻³ in February. These values are in agreement with the previous study made by Venzac et al. (2007).

Cluster ions appear to be ubiquitous in the atmosphere, and this observation is not specific to the puy de Dôme (Hirsikko et al., 2011). A permanent pool of cluster ions was observed in other high altitude sites (Boulon et al., 2010), as well as in coastal stations (Vana et al., 2008; Komppula et al., 2007) or in continental areas (Kulmala and Kerminen, 2008; Manninen et al., 2009). The annual variation of the cluster ion concentration at the puy de Dôme is similar to the annual variation of positive cluster ions described by Boulon et al.

(2010) at the high altitude station of Jungfraujoch, but it differs from the annual variation observed in Hyytiälä, Finland, which displays two maxima in August and October, and two minima in February and July (Hirsikko et al., 2005). Moreover, cluster ion concentrations recorded at the puy de Dôme are in general slightly lower than the concentrations measured in Hyytiälä ($200 - 1500 \text{ cm}^{-3}$ for both polarities). However, cluster ion concentrations in spring at the puy de Dôme are comparable to the concentrations reported by Komppula et al. (2007) for the coastal station of Utö, Finland ($250 \pm 110 \text{ cm}^{-3}$ for positive ions, $280 \pm 120 \text{ cm}^{-3}$ for negative ions).

Table 2. Median values of the ratio of positive to negative hourly median cluster ions ($0.8 - 1.9 \text{ nm}$) concentration (r) and determination coefficients between positive and negative cluster ions concentration (R^2). February 2007 – February 2012, puy de Dôme.

Season	Event days		Non-event days	
	r	R^2	r	R^2
Winter	1.02	0.84	1.01	0.72
Spring	0.93	0.87	0.88	0.73
Summer	0.97	0.52	0.91	0.53
Fall	0.92	0.38	0.86	0.55
All seasons	0.96	0.63	0.91	0.66

We further investigated the cluster ion concentrations separately for the different seasons. The entire dataset includes the equivalent of 842 available days of measurement in clear sky conditions which are distributed over the seasons as follows: 175 days in winter, 230 in spring, 248 in summer and 189 in fall. Furthermore, days were classified as "event day" or "non-event day" according to the detection of a NPF event or not and were analysed independently. Table 2 presents the ratio of the positive ion concentration to the negative ion concentration and the correlation between the concentrations of the two polarities. Table 3 gives more detailed statistics on positive and negative cluster ion concentrations separately for event and non-event days. The concentrations of positive and negative cluster ions are relatively closely correlated and the correlation is in general better on event days, with determination coefficients ranging between 0.38 and 0.87 in different seasons. However, the correlation is not as strong as the correlation of 93.6% reported by Hörrak et al. (2008) in Hyytiälä.

It can also be seen from Table 2 and Table 3 that negative ion concentrations are in general slightly higher than positive ones, with an exception during the winter season which displays very similar concentrations for the two polarities. It is worth noticing that this difference is smaller on event days, which display ratios of positive to negative cluster ion concentrations higher than 0.90 in all seasons. This result is in agreement with the previous

study by Venzac et al. (2007) at the puy de Dôme and supports other observations in different environments, for example Mace Head, Ireland (Vana et al., 2008) or Utö (Komppula et al., 2007). However, these observations differ from what was reported from other stations, for example Tahkuse, Estonia, where both Komppula et al. (2007) and Hörrak et al. (2003) detected higher positive cluster ion concentrations. At the Jungfraujoch station, lower negative cluster ion concentrations were also reported by Vana et al. (2006). According to the authors, lower pressure conditions at high altitude increased the mobility of cluster ions, which could eventually exclude the smallest clusters from the measurement range of the instrument (especially in negative mode).

Table 3. Statistics of the positive and negative cluster ion mode (0.8 – 1.9 nm) concentration (n_+ and n_- , respectively) and mean diameter (d_+ and d_- , respectively) in clear sky conditions. Calculations are based on hourly medians. February 2007 – February 2012, puy de Dôme.

a) Winter

	NPF event days			Non – event days		
	Median	25 th perc.	75 th perc.	Median	25 th perc.	75 th perc.
n_+ , cm ⁻³	505	343	724	340	77	679
n_- , cm ⁻³	525	194	697	232	87	585
d_+ , nm	1.266	1.095	1.279	1.223	1.099	1.276
d_- , nm	0.964	0.889	1.029	0.944	0.891	0.991

b) Spring

	NPF event days			Non – event days		
	Median	25 th perc.	75 th perc.	Median	25 th perc.	75 th perc.
n_+ , cm ⁻³	392	255	597	322	193	495
n_- , cm ⁻³	428	303	609	359	225	514
d_+ , nm	1.256	1.209	1.297	1.247	1.010	1.302
d_- , nm	0.953	0.875	1.010	0.912	0.846	0.972

c) Summer

	NPF event days			Non – event days		
	Median	25 th perc.	75 th perc.	Median	25 th perc.	75 th perc.
n_+ , cm ⁻³	511	388	614	435	334	528
n_- , cm ⁻³	496	330	705	453	332	633
d_+ , nm	1.273	1.175	1.333	1.256	1.134	1.328
d_- , nm	1.023	0.911	1.079	0.984	0.907	1.044

d) Fall

	NPF event days			Non – event days		
	Median	25 th perc.	75 th perc.	Median	25 th perc.	75 th perc.
n_+ , cm ⁻³	537	398	658	435	334	528
n_- , cm ⁻³	461	292	714	497	300	772
d_+ , nm	1.239	1.086	1.282	1.256	1.134	1.328
d_- , nm	0.974	0.90	1.034	0.970	0.877	1.039

e) Whole measurement period

	NPF event days			Non – event days		
	Median	25 th perc.	75 th perc.	Median	25 th perc.	75 th perc.
n_+ , cm ⁻³	502	343	641	435	334	528
n_- , cm ⁻³	474	296	679	409	230	616
d_+ , nm	1.253	1.125	1.302	1.234	1.088	1.295
d_- , nm	0.976	0.889	1.042	0.952	0.863	1.020

The fact that at the puy de Dôme negative ions are, with the exception of winter, slightly more numerous than positive ones, contrasts with what would be expected from the atmospheric electrode effect. Indeed, this effect predicts that in fair weather, higher positive cluster ion concentrations should be detected near the ground and up to a few meters

because of the negative charging of the Earth (Hoppel et al., 1986). At the puy de Dôme, horizontal and vertical winds from the valley are often observed. This turbulence mixes the air, which may hide or suppress the effect of the electric field, and thus partly explain why positive ions are not found to be predominant.

Figure 3 shows the diurnal variation of the positive ion concentration for the different seasons and separately for event and non-event days. No distinct diurnal variation is observed for any of the seasons on non-event days. However, on event days, positive cluster ion concentration displays a maximum around 12:00 UTC time (-1h local winter time) and on average, the concentrations appear to be slightly higher compared to non-event days. For negative cluster ions (figure not shown) it is hard to distinguish any clear diurnal variation of the concentration, both on event and non-event days. The major difference between event and non-event days can be seen in winter and spring, which exhibit higher positive cluster ion concentrations during the whole day (Table 3). In spring, the concentrations are increased by a factor in the range of 1.10 – 1.47 on event days and in winter the increase is even more pronounced with factors in the range of 1.51 – 2.86.

In order to verify these last statements, the differences in cluster ion concentrations recorded on event and non-event days were tested with the Mann-Whitney U-test. Figure 4 shows that for positive ion concentrations, the null hypothesis of samples with different medians cannot be rejected at the threshold of 5%, at least during the time period 10:00-16:00 UTC over all seasons. This means that on event days, positive cluster ion concentrations are significantly higher than on non-event days. This is the case during almost the whole day in winter and spring and on a more restricted time period in summer and fall. The last observation can be related to the fact that “bump” type events are predominant in summer and fall. Indeed, it appears that in the case of “bump” type events, in all seasons, the positive cluster ions concentration displays clear differences on a well-defined and restricted period

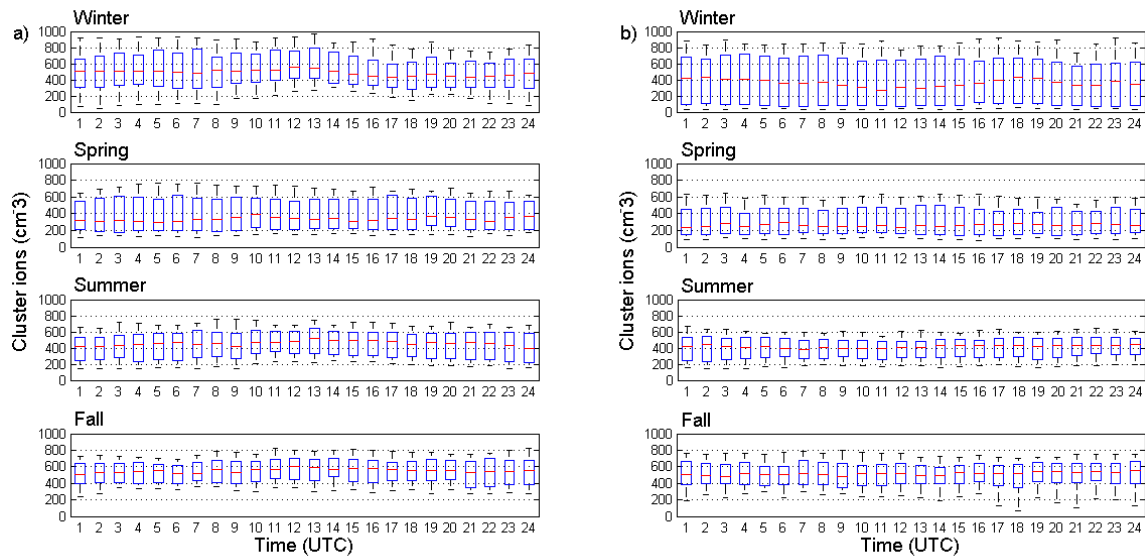


Fig. 3. Diurnal variation of positive cluster ion (0.8 – 1.9 nm) concentration on a) event days and b) non-event days. Red line represents the median value, bottom and top sides of the blue boxes symbolize the 25th and 75th percentile respectively and the extremities of the black lines stand for the 10th and 90th percentile. February 2007 – February 2012, puy de Dôme.

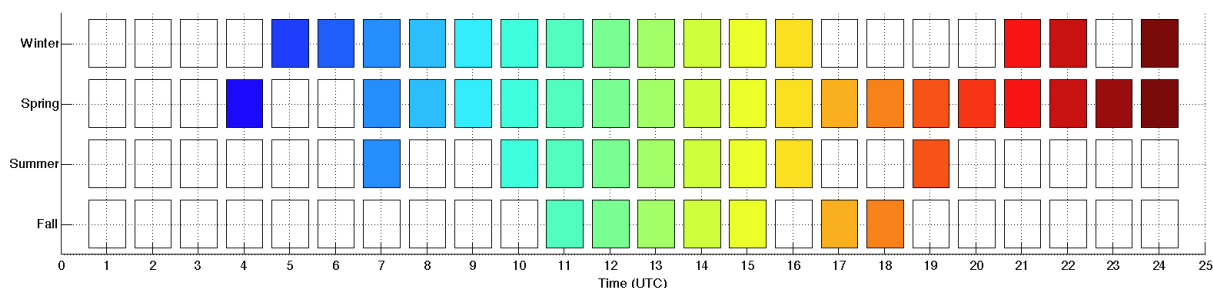


Fig. 4. Result of the Mann and Whitney U-test applied on positive cluster ion concentration from event and non-event days. Squares are colored when the null hypothesis of samples with different medians cannot be rejected at the threshold of 5%. February 2007 – February 2012, puy de Dôme.

during the day compared to non-event days. The most significant differences between event and non-event days are in winter between 10:00 and 16:00 UTC with cluster ion concentrations 1.24 to 1.92 times higher on event days. The lowest differences are in fall with small ion concentrations increased by a factor in the range 1.08 - 1.20 during event days compared to non-event days. For the negative ions, the U-test confirms that the concentrations between event and non-event days are significantly different only in winter and spring.

Several articles have already reported higher positive cluster ion concentrations on event days, but none of them mentioned the use of a statistical test to confirm their observation. Boulon and co-workers (2010) found that positive ion concentrations increased on average by a factor of 1.5 on event days between 09:00 and 12:00 Local Time (LT) at the Jungfraujoch (JFJ) station. Hörrak et al. (2008) measured average positive ion concentrations of 530 cm^{-3} on NPF event days versus 424 cm^{-3} on non-event days in Hyytiälä in spring.

The diurnal variation of the positive cluster ion concentration with a stable minimum at night and a maximum around noon observed at the puy de Dôme seems to be representative of high altitude sites (Boulon et al., 2010), but it is clearly different from the diurnal variation observed in BL sites. In Tahkuse, the positive cluster ion concentration displayed a maximum in the early morning (6:00 - 7:00 LT) and a minimum around 18:00 LT (Hörrak et al., 2003); moreover, this diurnal variation was more evident during the warm season, between April and September. The same pattern for the diurnal variation of the cluster ion concentration with a maximum during night time was reported for Hyytiälä (Hörrak et al., 2008) and K-Puszt, Hungary, in late spring (Yli-Juuti et al., 2009). For these three BL stations, it is likely that small ion concentration and radon activity have similar temporal variations. One should note that the dynamics of the BL can also impact the cluster concentration itself, by a concentration or dilution effect of cluster ions in the observed volume.

On the contrary, at high altitude sites, the influence of surface emissions (including radon) is higher during day time when the BL reaches the station or when katabatic winds bring valley breezes to the station (Boulon et al., 2010). For the studies which focused on both positive and negative ions, the authors did not mention significant differences between the diurnal variations of the concentrations of the two polarities (e.g. Yli-Juuti et al., 2009). The dissimilarity in the different diurnal variations between the two polarities at the puy de

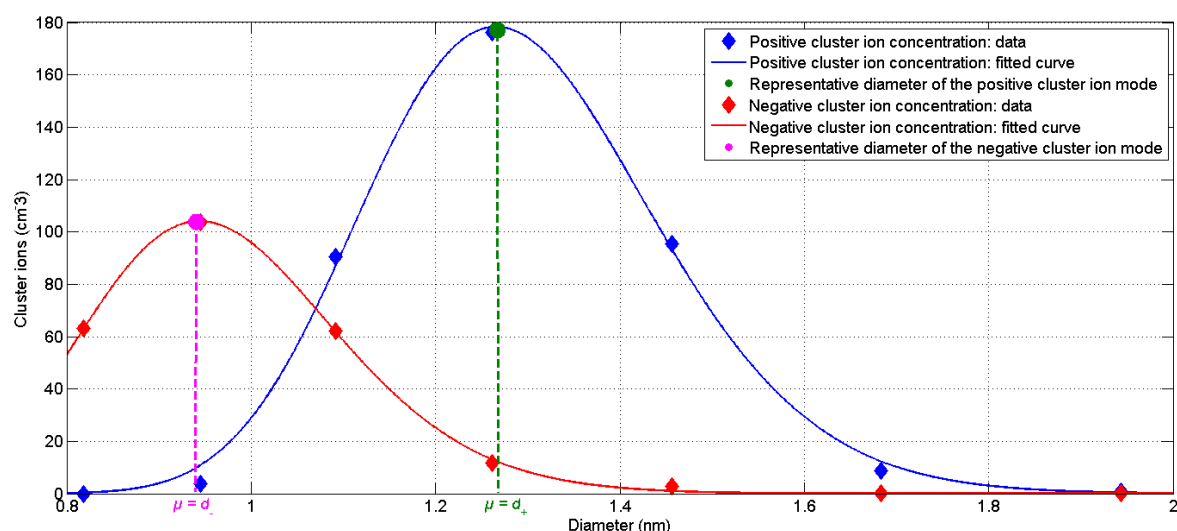


Fig. 5. Determination of the representative diameters of the positive and cluster ion mode (d_+ and d_- , respectively) by fitting a log-normal distribution to the cluster ion size distribution. d_+ (respectively d_-) corresponds to the location parameter (usually referred as “ μ ”) of the corresponding log-normal distribution.

Dôme, especially in summer and fall on event days, however indicates that positive and negative cluster ions could be concerned by nucleation, but with unequal involvements in the process.

In order to study the evolution of the small ion mean size, a log-normal distribution was fitted to the hourly median cluster ion size distributions to obtain the representative diameter of the mode. This diameter corresponds to the location parameter of the log-normal distribution (usually referred as “ μ ” in the literature). In the following, the representative diameter of the cluster mode will be referred to as d_+ and d_- for positive and negative ions, respectively. An illustration of the fitting process for the determination of d_+ and d_- is given in Fig. 5. Table 3 reports statistics of mean diameters for the two polarities, separately for event and non-event days. Negative ions appeared to be significantly smaller than positive ones as d_+ was typically in the range 1.2 – 1.3 nm, while d_- was in the range 0.9 – 1.1 nm.

Figure 6 shows the diurnal variation of d_+ separately for the different seasons and for event and non-event days (figure not shown for d_-). For positive ions, no major difference can be seen between the different seasons, whereas for negative ions, the diameters are smaller in winter and spring, especially on non-event days (Table 3). On event days, the diurnal variation of d_+ shows a maximum around noon which is not detected on non-event days; as a consequence, the diameter of the cluster mode is significantly larger around noon on event days (Fig.6 and Fig.7) compared to non-event days. For negative ions, no diurnal variation in the median diameters can be seen except on event days in summer with a significant maximum around noon, which displays median values increased by a factor of 1.09 compared to hourly morning median values.

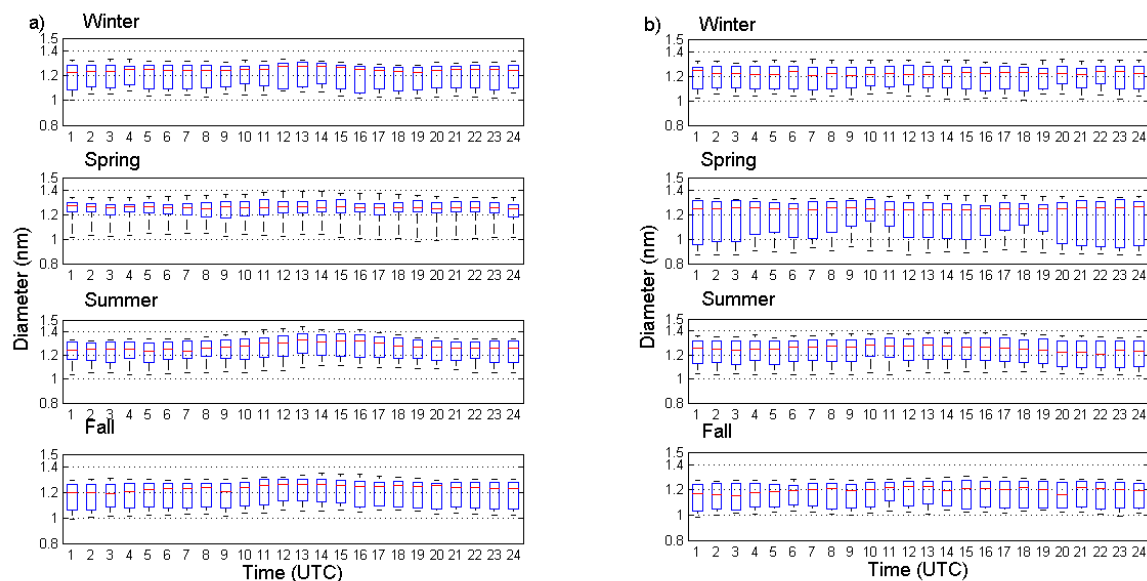


Fig. 6. Diurnal variation of the positive cluster ion mode (0.8 – 1.9 nm) diameter on a) event days and b) non-event days. Red line represents the median value, bottom and top sides of the blue boxes symbolize the 25th and 75th percentile respectively and the extremities of the black lines stand for the 10th and 90th percentile. February 2007 – February 2012, puy de Dôme.

The result of the U-test applied on negative ion diameters shows that these differences between event and non-event days are statistically confirmed in summer. The U-test also exhibits some differences in winter and spring. However, especially in winter, the differences are only observed on very short time periods during the day and they do not match well with the time period during which the NPF process takes place. Thus, this observation suggests the link between the NPF process and the increase of the negative ion size is weak, whereas it appears to be potentially stronger in the case of positive ions. A possible explanation could rely on the different chemical compositions of the two polarities but an accurate chemical analysis would be necessary to confirm this hypothesis.

Similar cluster ion diameters were reported by Manninen et al. (2009) in Hyytiälä (1.1 - 1.3 nm), with slightly smaller values for the negative polarity. Boulon et al. (2010) observed an increase in the cluster ion concentration and a shift of the cluster ion mode diameter to larger sizes during the new particle formation processes on event days at the Jungfraujoch station. Based on these observations, the authors suggested that the formation of new

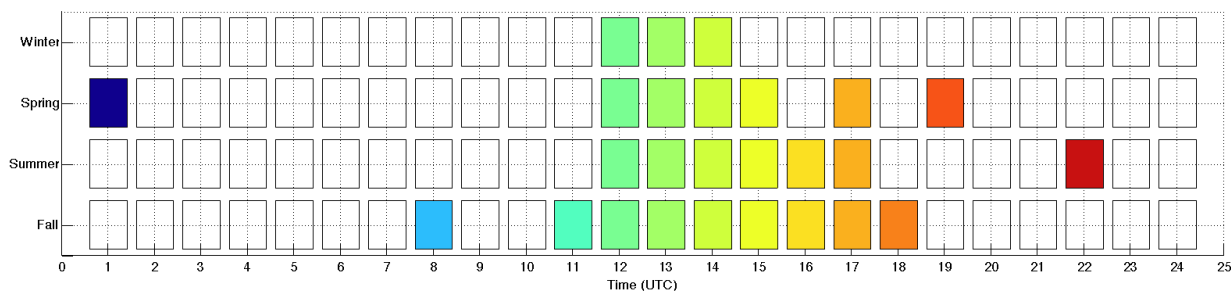


Fig. 7. Result of the Mann and Whitney U-test applied on the positive cluster ion mode diameter from event and non-event days. Squares are colored when the null hypothesis of samples with different medians cannot be rejected at the threshold of 5%.

clusters occurred during NPF events. We have demonstrated so far that at the puy de Dôme, positive and negative cluster ions showed different behaviours, both in terms of concentration and size. Particularly, contrary to observations reported from some previous studies (Wilhelm et al., 2004; Laakso et al., 2007; Enghoff and Svensmark, 2008), at the puy de Dôme, positive cluster ions exhibited more variation in their properties (concentration and size) between event and non-event days compared to negative ones. This observation suggests that positive cluster ion characteristics might be more significantly impacted by the occurrence of a NPF event than negative ones. Hence, we will now focus exclusively on positive cluster ions for the rest of the present study.

First, since event days are characterized by an increase of both the positive cluster ion concentration and mode diameter, we shall investigate if the increase of the concentration is not a consequence of the increase of the cluster diameter. Indeed, the measured small ion concentrations could increase on event days, not because the concentration of the cluster ion mode is changing but only because the fraction detected by the instrument is larger since ions are getting bigger. Figure 8 shows the hourly median cluster ion mode size distribution at 06:00, 12:00 and 18:00 UTC on event and non-event days. The critical size range to study in order to reject the possibility of an artificial increase of the cluster ion concentration due to the sizing limit of the AIS is in the left most part of the size distribution. The small ion concentration corresponding to the diameter 0.82 nm does not show any important diurnal variation on event days compared to non-event days; for this size class, the most significant change is observed on event days in winter when the hourly median small ion concentration rises from 6.18 cm⁻³ at 6:00 to 7.99 cm⁻³ at 12:00 UTC. Even in this case, the increase is far too weak to explain the global increase of the cluster ion concentration on event days. Thus, an artificial increase of the cluster ion concentration due to sizing limits of the instrument can be rejected.

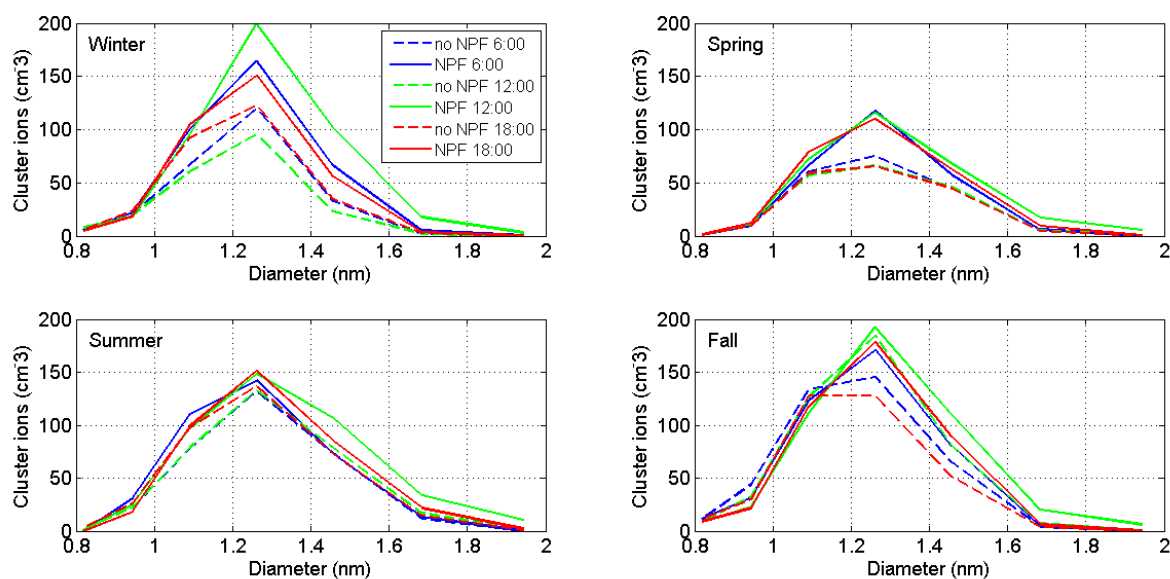


Fig. 8. Positive cluster ion mode size distribution. Blue, green and red curves correspond to 6:00, 12:00 and 18:00 (UTC) hourly median concentration respectively. Continuous lines are used for event days and dashed lines non-event days. February 2007 – February 2012, puy de Dôme.

Most of the modifications on the size distribution are observed for ions larger than 1.26 nm. On event days during the time period 06:00 - 12:00 UTC, the concentration of small ions in the size range 1.26 - 1.94 nm is increased by a factor between 1.14 in spring and 1.36 in winter. For the same size range, ion concentrations are decreased by factors in the range 1.13 (spring) - 1.53 (winter) between 12:00 and 18:00 UTC and the resulting size distribution is very similar to the size distribution at 06:00 UTC. These observations suggest that both formation and growth of positive cluster ions do occur during the nucleation process on event days in the morning; a large fraction of these clusters is then lost later in the afternoon (the effect of different sinks will be discussed in the next section). At the JFJ station, Boulon et al. (2010) also reported a shift of the positive cluster mode diameter to larger sizes and an increase of the positive cluster ion concentration on event days. Hence it seems that, at least for high altitude stations, NPF events do have specificities in term of both the size and the concentration of positive small ions.

1.3.c. Positive cluster ion loss and production

i. Dry and wet sink due to background aerosol

The sink due to background aerosol, referred to as aerosol ion sink, was first estimated by using the dry diameters of the SMPS size distribution. For each season, Fig. 9 represents the median diurnal variation of the dry aerosol ion sink (Sa_{dry}) on the left plot and hourly median size distribution of the aerosol ion sink at 06:00, 12:00 and 18:00 UTC on the right plot. The lowest dry aerosol ion sinks are in the range of 1.19×10^{-3} - $3.75 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ in winter while the highest are in the range of 4.62×10^{-3} - $8.87 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ in spring. In winter and fall, the dry sink shows the same diurnal pattern, being almost constant until 12:00 UTC with comparable values on event and non-event days. The diurnal variation of the dry sink

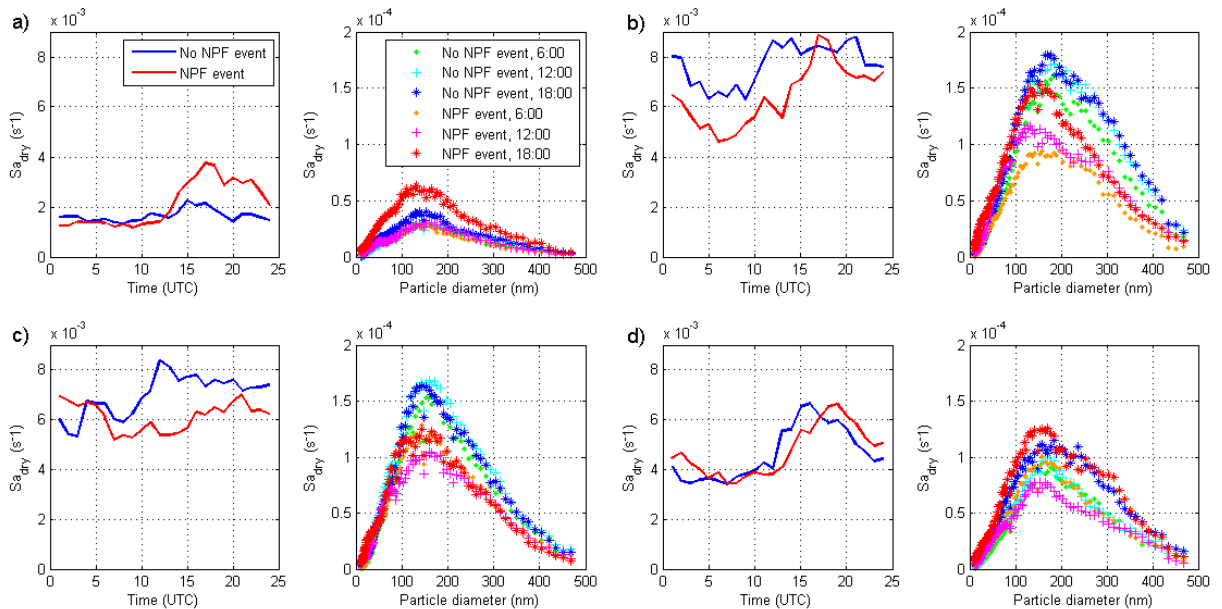


Fig. 9. Aerosol ion sink based on dry SMPS size distribution in a)winter, b)spring, c)summer and d)fall. For each season, the figure on the left represents the diurnal variability of the median sink; the figure on the right represents the hourly median size distributions of the sink at 06:00, 12:00 and 18:00 (UTC). February 2007 - February 2012, puy de Dôme.

displays a maximum around 15:00 UTC on non-event days and later at 17:00 - 18:00 UTC on event days. During the afternoon, the sink is increased by a factor of 1.93, both on event and non-event days in fall, while in winter the increase is even more important on event days (a factor of 3.16 on event days versus 1.68 on non-event days). Concerning spring and summer, the sink seems to be higher on non-event days, but this observation will be discussed in the following section using the U-test. The diurnal variation of the dry sink shows a minimum around 07:00 UTC and a maximum at 11:00 UTC on non-event days; the maximum is reached later on event days, after 15:00 UTC. The maximum sink value is typically 1.3 - 1.4 times higher than the minimum value. The most significant difference is on event days in spring with multiplying factors around 1.9.

The diurnal variations of the dry aerosol ion sink discussed above are comparable to the diurnal variations of the CPC median concentrations reported by Venzac et al. (2009) at the puy de Dôme. On event days, the increase of the ion sink during the daytime can mainly be attributed to the NPF process, while on non-event days it is more likely the pre-existing aerosol particles contained in the BL reaching the site which are responsible for the increase of the ion sink during the afternoon. This last hypothesis is supported by the size distributions of the aerosol ion sink presented in Fig. 9. Except in fall, the three hourly median size distributions from non-event days superimpose well with each other, which signifies that the size distribution of the dry sink does not evolve during the daytime. Thus, the increase of the ion sink is not linked to a growth process of aerosol particles. On the contrary, we can observe that on event days, the ion sink size distribution measured at 18:00 UTC significantly differs from the size distributions measured at 06:00 and 12:00 UTC, especially in winter and fall. The contribution of the largest particles to the sink increases throughout the day. This suggests that on event days the NPF process mostly influences the sink variations with particle growth.

Since the effect of the hygroscopic growth of aerosol particles has been reported to be significant on aerosol ion sink and further on ionization rate calculations by Hörrak and co-workers (2008), we made new calculations of the aerosol sink by calculating wet diameters from the SMPS size distribution. In order to estimate the dependence on ambient relative humidity (RH) of the hygroscopic growth factor (GF) of aerosol particles, we used a parameterization originating from Zhou et al. (2001) and already used in several studies (Hörrak et al., 2008; Laakso et al., 2004):

$$GF = \frac{d_{wet}}{d_{dry}} = \left(1 - \frac{RH}{100}\right)^{\gamma} \quad (5)$$

The exponent γ is a function of particle size and was parameterized from the particle GF measurements of monodisperse aerosol samples (25, 35, 50, 75, 110, 165 nm) at $RH = 90\%$ carried out at the puy de Dôme during the period October 2008 – December 2012. Gamma parameterizations are given for each season in Table 4.

Table 4. Coefficients of the gamma parameterization written as $\gamma = -a \frac{d_p}{\ln m} - b$. R^2 is the determination coefficient between the γ obtained from GF measurements and the corresponding parameterized values.

Season	$a (*10^{-4})$	$b (*10^{-2})$	R^2
Winter	3.944	6.694	0.9920
Spring	5.603	6.796	0.9628
Summer	5.505	7.369	0.9861
Fall	4.712	9.285	0.9960

Table 5. Statistical values of the wet aerosol ion sink (Sa_{wet}), the ion loss due to ion recombination (αn_+), the positive and negative cluster ion concentrations (n_+ and n_- , respectively) the total concentration of aerosol particles (N), the ionization rate (Q) and the ratio of ion loss due to recombination to total ion loss ($\alpha n_+ / (\alpha n_+ + Sa_{wet})$). All the values are given for $RH < 90\%$ and were calculated from hourly medians. February 2007 - February 2012, puy de Dôme.

a) Winter

	NPF event days			Non - event days		
	Median	25 th perc.	75 th perc.	Median	25 th perc.	75 th perc.
n_+, cm^{-3}	541	403	761	659	424	845
n_-, cm^{-3}	571	320	750	567	279	793
N, cm^{-3}	1103	680	1911	845	445	1382
$Sa_{wet}, 10^{-3} \text{s}^{-1}$	1.9	1.0	3.6	1.4	0.7	3.4
$\alpha n_-, 10^{-3} \text{s}^{-1}$	0.86	0.48	1.1	0.86	0.42	1.2
$Q, \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$	1.58	1.07	2.63	1.61	1.01	2.39
$\alpha n_+ / (\alpha n_+ + Sa_{wet})$	29%	15%	50%	30%	13%	56%

b) Spring

n_+, cm^{-3}	465	268	622	360	204	518
n_-, cm^{-3}	460	322	626	378	227	538
N, cm^{-3}	3202	1912	4984	2931	1596	4214
$Sa_{wet}, 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	8.6	5.1	12.9	10.6	6.2	15.9
$\alpha n_-, 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	0.70	0.49	0.95	0.57	0.34	0.81
$Q, \text{cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$	2.58	1.24	4.82	2.83	1.38	4.31
$\alpha n_- / (\alpha n_- + Sa_{wet})$	5.9%	2.6%	11%	3.5%	1.9%	7.6%

c) Summer

n_+, cm^{-3}	521	412	626	454	367	540
n_-, cm^{-3}	504	346	718	466	347	645
N, cm^{-3}	3252	2353	4184	3531	2444	4304
$Sa_{wet}, 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	7.8	4.7	10.3	9.9	6.8	13.9
$\alpha n_-, 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	0.76	0.53	1.1	0.70	0.52	0.97
$Q, \text{cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$	3.90	2.30	4.82	4.61	3.03	6.40
$\alpha n_- / (\alpha n_- + Sa_{wet})$	5.8%	3.3%	9.8%	5.8%	3.3%	8.8%

d) Fall

n_+, cm^{-3}	549	421	659	505	392	626
n_-, cm^{-3}	466	291	726	497	317	777
N, cm^{-3}	2452	1406	3458	2024	1225	3042
$Sa_{wet}, 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	6.1	3.0	9.6	6.1	2.9	9.7
$\alpha n_-, 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	0.71	0.44	1.1	0.75	0.48	1.2
$Q, \text{cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$	3.48	1.98	6.01	3.64	2.19	5.53
$\alpha n_- / (\alpha n_- + Sa_{wet})$	10%	5.1%	20%	11%	6.2%	22%

The resulting values of the growth factor are shown in Fig. 10 and compared to measurements carried out at the puy de Dôme at different relative humidities (40%, 60%, 80% and 90%) during the same time period. As one could expect, at $RH = 90\%$, the parameterization fits well with the measurements. Decreasing the RH , the calculation and measurement do not match well. Several hypotheses can be proposed to explain this gap: 1) gamma parameterization is obtained at $RH = 90\%$, which can lead to some discrepancies for lower ambient humidity and 2) for $RH < 90\%$, measurements are very rare, so the comparison must be done carefully. For diameters above 300 nm, we obtain GF values larger than 2 at $RH = 90\%$ in spring and summer, which seems to be slightly overestimated since it is relatively close to the value of 2.4 reported for pure NaCl at $d_p = 300$ nm (Hämeri et al., 2001).

Because particles larger than 300 nm do not represent the major fraction of the aerosol ion sink (Fig. 9), we assume that the overestimation of the GF for the largest diameters should not dramatically impact our estimations of the wet aerosol ion sink. Based on Fig. 9, the largest contribution to the ion sink comes from particles in the size range 100 - 300 nm, for which we obtain GF values between 1.27 and 1.73 at $RH = 90\%$. These values appear to be comparable with the values reported by Hämeri et al. (2001) under the assumption of “more hygroscopic particles”. For $RH > 90\%$ the parameterization seems to widely overestimate the GF (figure not shown); Hörrak et al. (2008) also reported that the use of the model was critical for $RH > 90\%$. Thus, we decided to exclude all the data points corresponding to $RH > 90\%$ when taking into account the effect of the hygroscopic growth in the balance equation for small ions.

Statistical values of the factors of the small ion balance equation, including the wet aerosol ion sink, are presented in Table 5, separately for the different seasons and for event

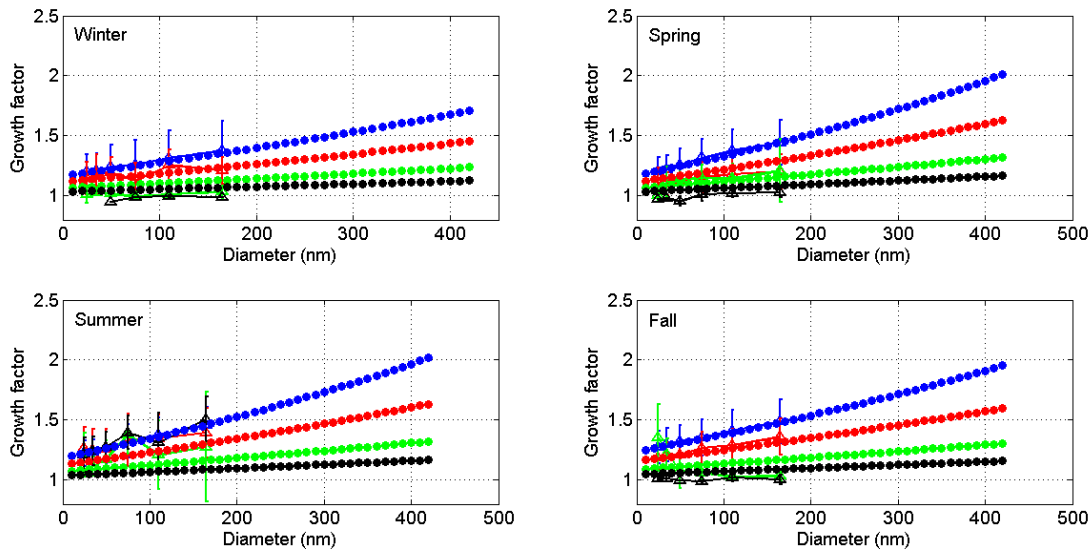


Fig. 10. Growth factor parameterization as a function of particle size and relative humidity (black = 40%, green = 60%, red = 80%, blue = 90%). Mean measurements and standard deviation are given for the comparison (triangles); the colours correspond to different relative humidities and respect the code previously defined. February 2007 – February 2012, puy de Dôme.

and non-event days. Considering all the measurements, the median wet aerosol ion sink (Sa_{wet}) varies in the range of $1.4 \times 10^{-3} - 10.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. The lowest values are found during the cold season (winter + fall) and the highest values during the warm season (summer + spring). As mentioned before, the increased boundary layer height during the warm season can explain the high values of the ion sink, at least on non-event days. Based on the median values in Table 5, the wet aerosol ion sink appears to be similar on event and non-event days during the cold season whereas during the warm season, the sink is on average increased by a factor of 1.25 on event days compared to non-event days. In order to verify the previous observation, we further investigated the differences of the wet aerosol ion sink between event and non-event days with the U-test of Mann and Whitney. It appears that no significant changes in ion sink values can statistically be confirmed for any of the seasons.

ii. Ionization rate calculation from the balance equation

The values of the positive ionization rate (Q) were derived from Eq. (3) and are presented in Table 4. It should be noticed that instead of assuming equal concentrations for positive and negative ions, we used the measured concentrations for each polarity. It can be seen that both positive and negative cluster ion concentrations reported in Table 4 are higher than the concentrations reported in Table 3, which is not surprising since $RH > 90\%$ were filtered out in Table 4. Indeed, fog and high moisture were reported to cause the loss of small ions in many studies (e.g. Venzac et al., 2007; Hörrak et al., 2008). Considering all the measurements, the median values of the positive ionization rate are in the range $1.58 - 3.90 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. The lowest values are in winter and spring and the highest values are in summer and fall.

Based on the median values presented in Table 5, the ionization rate displays similar values on event and non-event days for all seasons except summer, which is characterized by median ionization rates 1.18 times higher on non-event days compared to event days. A deeper analysis of the ionization rate with the U-test concludes that differences are significant only in summer between 09:00 and 24:00 UTC. The ionization rates at the puy de Dôme are on average comparable with the ionization rates reported by Komppula et al. (2007) in Utö ($3 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) and in Tahkuse ($2.6 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) in spring. They are also similar to the values reported for Hyytiälä by Laakso et al. (2004) in spring ($2.63 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) or by Schobesberger et al. (2009) ($3.38 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ and $3.28 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ for positive and negative ions, respectively) for the period March – December 2008.

However, it seems that large discrepancies can occur between ionization rates derived from the small ions balance equation and the measured ionization rates (Franchin, 2009; Schobesberger et al., 2009). For example in Hyytiälä, Laakso et al. (2004) reported measured values 1.7 times higher than calculated values for the same period. As a possible explanation, the authors suggested that some sinks were missing in the balance equation. The loss of ions by ion induced nucleation or deposition on vegetation could be part of them. Franchin (2009) also suggested that discrepancies between calculated and measured ionization rate could be explained by the chosen range of ions included in the balance equation, since ionization could obviously happen for bigger particles which were not taken into account in the equation.

At the puy de Dôme, the sink of small ions is often dominated by the aerosol ion sink, but the loss of ions due to ion recombination can represent up to 29% of the total loss on event days in winter. The values of the recombination sink (α_n) reported in Table 5 were obtained assuming the recombination coefficient $\alpha = 1.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. For the warm season, the ion recombination only represents around 6% of the total ion loss, which is partly due to the fact that high Sa_{wet} values are recorded at the same time. These fractions are in agreement with the values reported by Tammet (1991) for continental areas.

As previously mentioned in section 3.3.1 (I.3.c.i), growth factor calculations were made under the assumption that the exponent γ was not dependent on ambient relative humidity. Since measured and calculated GF values did not always match well for $RH < 90\%$, we studied the uncertainty propagation from the gamma parameterization to the calculation of the ion sink and production as a function of humidity (Fig. 11). The sensitivity test is in the form of factors that should multiply the values of the studied parameters when multiplying (blue) or dividing (red) γ values by 2. For the growth factor and the wet aerosol ion sink, the sensitivity is given according to the size of aerosol particles (10 nm, 100 – 300 nm, 420 nm). All the calculations are detailed in Appendix A.

Figure 11 shows that uncertainties increase with ambient relative humidity but the strongest effect comes from the particle size. For the growth factor and the aerosol ion sink, in the size range below 300 nm the multipliers never exceed 1.72 when using maximum gamma or 0.77 when using minimum gamma at $RH = 95\%$. However, for all the seasons except winter, high uncertainties are observed for the largest particles (around 420 nm), even at $RH = 80\%$ with multipliers larger than 2 or smaller than 0.6. At $RH = 95\%$ for the same

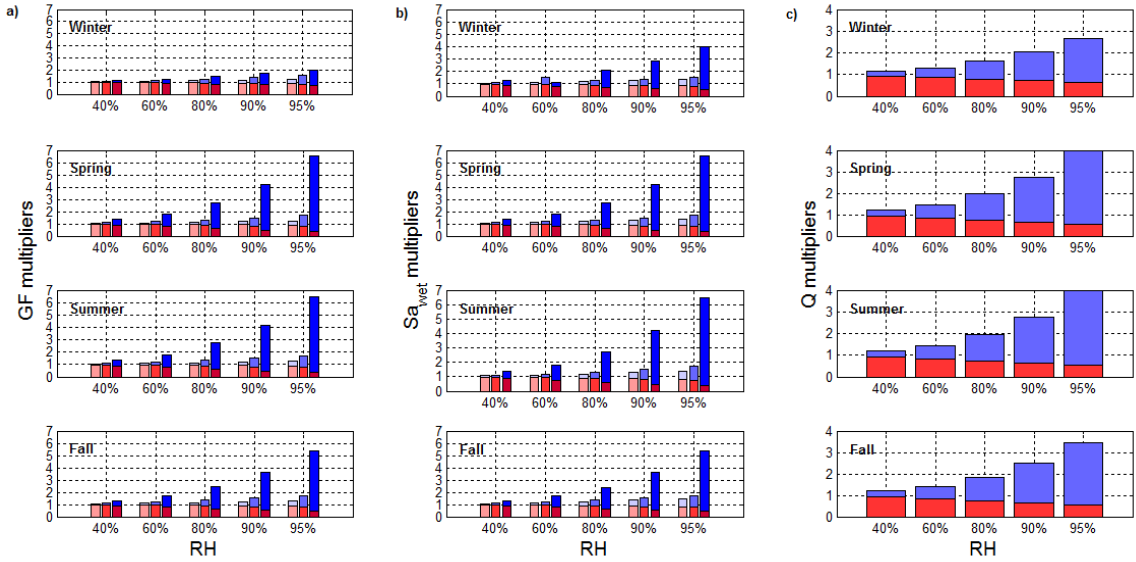


Fig. 11. Sensitivity analysis for a) the growth factor (GF) estimation, b) the wet aerosol ion sink (Sa_{wet}) and c) the ionization rate (Q) when the parameterized γ values are increased by a factor of 2 (blue) or decreased by a factor of 2 (red). Multipliers are given as a function of relative humidity (a, b, c) and particle size (a, b). For a) and b) the lightest bars represent the multipliers for the smallest particle diameter (10 nm), the medium bars represent the mean multipliers for the size range 100 – 300 nm and the darkest bars represent the multipliers for the largest particles (420 nm).

size the multipliers are larger than 6 or smaller than 0.4. Even if Fig. 9 shows that the major contribution to the aerosol ion sink does not come from the largest sizes but from the size range 100 – 300 nm, the high uncertainties obtained for the largest sizes at $RH = 95\%$ are an additional support for ignoring data points with $RH > 90\%$. At $RH = 90\%$, the uncertainties reported on Fig. 11 are not fully realistic; since the γ parameterization was derived from measurements at $RH = 90\%$, it seems exaggerated to consider multiplying/dividing factors up to 2 for γ . For both the wet sink and the calculated source at $RH < 90\%$ and for $d_p < 300$ nm, the multipliers never exceed 2 and 0.5. Moreover, we must keep in mind that these uncertainties can be considered as maximum since extreme multiplying factors were applied on γ values.

The results presented in the previous sections lead to the conclusion that positive small ion properties (size, concentration) are significantly different on event and non-event days but the aerosol ion sink and the ionization rate only show significant differences in summer. At this stage it is thus difficult to link small ion properties to ion sink and production. Thus, in order to investigate the relevance of the positive ionization rate values derived from the balance equation, we compared them with ion production rate estimations from radon measurements. The results related to these estimations are discussed in the following section.

iii. Estimation of the ionization rate based on radon measurements

The main sources for the small ions in the atmosphere are airborne radionuclides (mainly radon, ^{222}Rn) and external radiation (cosmic radiation and gamma radiation from the ground). Since ^{222}Rn is continuously monitored at the puy de Dôme, it was possible to have an estimation of the contribution of this radionuclide source on the ion production rate. The ionization attributable to the ^{222}Rn was derived from the ^{222}Rn concentration using the decay scheme (three alpha and two beta) and energies from Zhang et al. (2011), assuming that ^{222}Rn was in equilibrium with its short lived progeny and that 34 eV were needed for the production of one ion pair.

The seasonal variability of ^{222}Rn activity at puy de Dôme is characterized by lower values during wintertime when air masses are more representative of free tropospheric conditions. In winter, monthly mean ^{222}Rn activity concentrations are lower than 1 Bq m^{-3} , while they range from 1 to 2.5 Bq m^{-3} in other seasons. In winter, no significant diurnal cycle of the radon activity is observed whereas during other seasons, the mean diurnal cycle shows an increase between 8:00 and 10:00 UTC, with an average amplitude for the diurnal cycle of 0.43 Bq m^{-3} (Lopez, 2012). This increase corresponds to the rise of the atmospheric boundary layer above the altitude of the station. Similar variability was previously described at the mountain site of Schauinsland (Schmidt et al., 1996).

Concerning the cosmic radiation, there was no measurement available at the puy de Dôme. Even if cosmic radiation is known to be influenced by solar modulation (with a periodicity of 11 years) and by latitude modulation (Hensen and van der Hage, 1994), the use of $2 \text{ ion pair cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ as an average value seemed to be applicable at ground level (Hensen and

van der Hage, 1994; Yu, 2002; Usoskin et al., 2004). However, since the pressure at the puy de Dôme is around 0.86 bar, the value of 2 ion pair $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ was decreased to 1.7 ion pair $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$.

For gamma radiation, since we had neither measurement nor estimation, we ignored this contribution on a first approximation, assuming it was not driving the daily variation of the total ionization rate. The latter approximation was supported by several studies (Laakso et al., 2004; Hirsikko et al., 2007b; Franchin, 2009) who showed that the contribution of external radiation was certainly important but not responsible for the observed daily variation of the total ionization rate, which was mainly caused by the radon contribution.

Figure 12 shows the ionization rate derived from the balance equation (Q_{calc}) versus the ionization rate obtained from radon measurements and galactic cosmic rays (GCR) estimations (Q_{meas}) as a function of the time of day. On average, the measured and the calculated ionization rates are of the same order of magnitude and display the same temporal variations at the intra seasonal scale. In winter and spring, the ionization rates derived from the balance equation are slightly smaller than the ionization rates derived from radon measurements, and the difference does not appear to be time dependent. Thus, it seems that in winter and spring, both on event and non-event days, we underestimate the ionization rate when using the balance equation. This could be explained by a misestimated calculated sink. In summer and fall, the ionization rates derived from the balance equation are typically slightly higher than the ionization rates derived from radon measurements. Moreover, the differences between calculated and measured ionization rates spread over a larger range of values compared to winter and spring but they are still not dependent on the time of day.

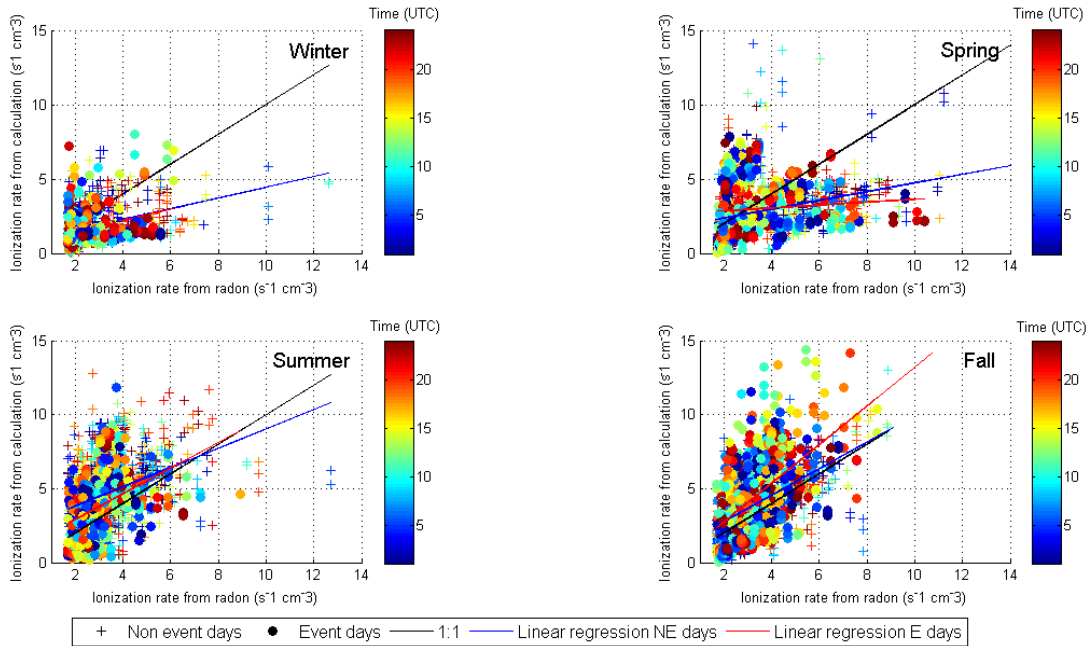


Fig. 12. Positive ionization rate derived from the balance equation versus estimated ionization from radon measured at the puy de Dôme (February 2007 – February 2012) and GCR estimation as a function of time. NPF event days and non-event days are plotted separately (dots and crosses, respectively).

We must keep in mind that these seasonal differences between measured and calculated ionization rates do not include the gamma radiation contribution and thus might not be quantitatively correct. However, since significant variations in gamma radiation are only seen on the seasonal scale (Hirsikko et al., 2007b; Franchin, 2009), an additional gamma radiation contribution to Q_{meas} would essentially lead to add an almost seasonal constant offset to the difference $Q_{calc} - Q_{meas}$. The latter point is further discussed in the following section. It is worth noticing that when considering all the seasons together, both event and non-event days, we obtain $Q_{calc} - Q_{meas}$ in the range of $0.19 \pm 2.26 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Fig. 12 suggests that the fraction of the total ionization rate due to radon does not differ between event and non-event days. The confirmation is given by the U-test (figure not shown) for all seasons except summer. In summer, the radon contribution appears to be significantly different on event days compared to non-event days from the time period 08:00 – 18:00 (UTC) but a closer look at the radon contribution reveals that it is lower on event days. Thus, since radon concentrations are not increased on event days compared to non-event days, it seems that radon is not the determining source for the excess small ions contributing to nucleation on event days.

We have shown so far that positive cluster ions were more numerous on event days compared to non-event days but neither the sources nor the sinks seem to be able to explain these differences. Concerning the source and sink derived from the balance equation, the more plausible explanation comes from an inappropriate use of the equation due to an imbalance between ion sources and sinks which might occur on event days, leading to the fact that the steady state is not verified. When considering measured ionization rates, no more difference can be seen between event and non-event days. Thus it seems that we are missing an additional source for clusters on event days. If gamma radiation shows seasonal variations, we must believe that these variations are not significant enough from one day to another to explain the excess of ions on event days. The hypothesis of cluster ions formed during nucleation events occurring simultaneously down in the valley and transported to the station also has to be rejected. Indeed, there is no reason for radon not to be transported with clusters. Since we do not detect an increase in the radon concentration on event days, we must believe that the influence of the valley on cluster concentration is low. Thus, the additional source responsible for the excess of ions on event days has not yet been identified.

iv. Sensitivity study on the external radiation contribution to the measured ionization rate

As previously mentioned, there was no measurement of the external radiation contribution to the ionization rate available at the PDD, which lead us, on a first approximation, to neglect the contribution of gamma radiation to the ionization rate. The aim of this section is to further investigate the influence of the gamma radiation contribution on the quantitative estimations of the ionization rate.

For that purpose, we used measurements of the external radiation dose rate (gamma radiation from the soil and GCR) from the Basic Environmental Observatory (BEO) located at peak Moussalain Rila mountain (2925 m a.s.l.), Bulgaria. In their paper, Mishev and Hristova (2011) reported seasonal variations of the dose rate, with higher values in summer and fall. These observations are consistent with other studies concerning BL stations (Hirsikko et al., 2007b; Franchin, 2009). The authors explained the seasonal variations of the dose rate by the increased moisture and the snow cover of the soil during winter and spring, which affect especially gamma radiation from the ground.

We calculated ionization rates from the BEO seasonal average dose rate values by assuming again that 34 eV were needed for the production of one ion pair and air density of 1.29 kg m^{-3} . The contribution to the ionization rate from external radiation that we finally obtained was 10.09, 9.74, 11.76 and $11.14 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, for winter, spring, summer and fall, respectively (Fig. 13). These values are significantly higher than the ionization rates derived from radon measurements only, which display average values in the range $0.94 - 1.57 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ for the different seasons. These values are quite similar to the ionization rates reported by Franchin (2009) in Hyytiälä: the median total ionization rate over the whole measurement period (March 2000 – July 2007) was $10.12 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, with a contribution from Rn activity in the range 4 – 18%.

If we consider again the difference $Q_{calc} - Q_{meas}$, with Q_{meas} including now the radon and the external radiation contribution from BEO, we obtain an average value of $-8.90 \pm 2.07 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ for all the seasons. If we assume that Q_{meas} is well estimated, the previous result suggests that we consistently miss a sink in the balance equation, both on event and non-

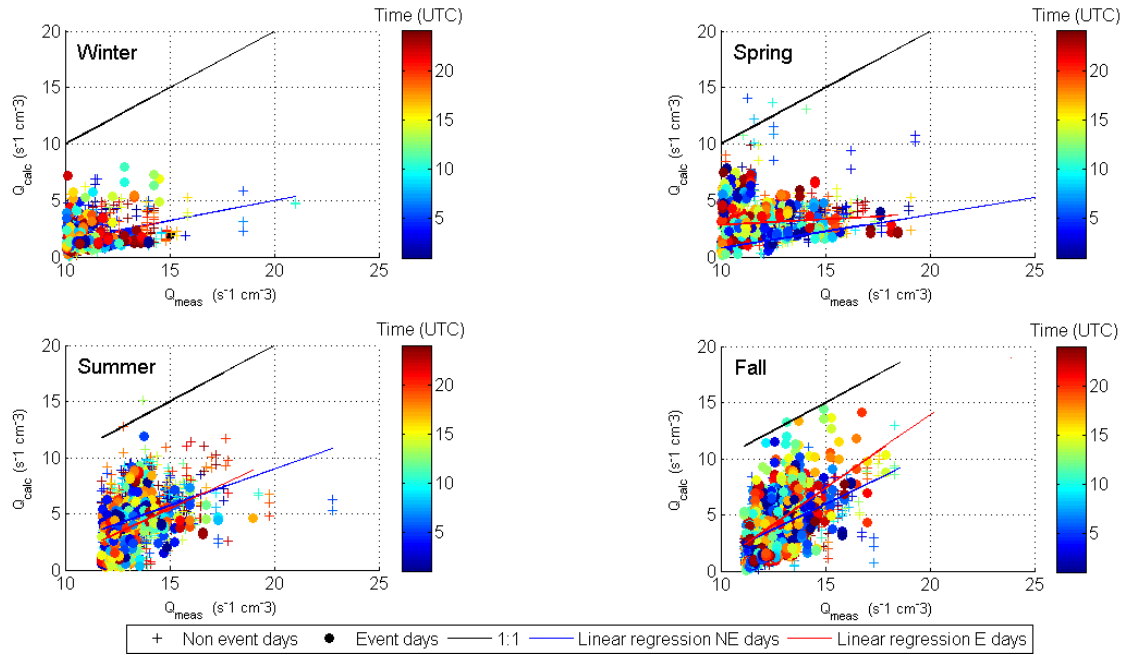


Fig. 13. Positive ionization rate derived from the balance equation versus estimated ionization from radon measured at the puy de Dôme (February 2007 – February 2012) and external radiation contribution (ie GCR and gamma radiation) as a function of time. NPF event days and non-event days are plotted separately (dots and crosses, respectively).

event days. Several studies suggested that dry deposition on vegetation could be part of the missing sink at some stations (e.g. Laakso et al., 2004). However, the forest which surrounds the PDD is mainly composed of deciduous trees, which could only justify an additional sink from late spring to mid-fall. No constant sink able to explain the large differences between Q_{calc} and Q_{meas} has yet been identified.

1.4. Conclusion

We investigated the behaviour of cluster ions (mobility greater than $0.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) in clear sky conditions at the puy de Dôme station. Concentrations were analysed with respect to the season and to the occurrence of a new particle formation event. We used a dataset which spread over five years (February 2007 – February 2012), leading to 842 days of measurement.

At the puy de Dôme, the nucleation frequency was around 24.5% and displayed an annual variation with three maxima (one in late winter/early spring, one in summer and one in fall). Class II events were found to be dominant in winter and spring (44.7 and 33.1%, respectively) while “bump” type events were most significant in summer and fall (65.6 and 40.4%, respectively).

The monthly medians of the cluster ion concentrations were fluctuating typically between 200 and 600 cm^{-3} and presented an annual variation with lower values in spring. Positive small ions were less numerous on average than negative ones. The negative cluster ion concentration did not display any diurnal variation whereas on event days, the positive cluster ion concentration exhibited a maximum around noon. Using the Mann - Whitney U-test, we showed that during the time period 10:00 – 16:00 UTC, positive cluster ion concentrations were significantly raised by a factor of 1.12 -1.76 during event days compared to non-event days at the same time period. The diameter of the positive cluster ion mode did not show any clear annual variation, with a median typically around 1.2 – 1.3 nm. On event days, the median diameter of the positive cluster ion mode increased around noon compared to non-event days during all seasons. From the size distribution study, we showed that the diameter increase could not explain the rise of positive ion concentration detected by the AIS, and we concluded that both positive ion size and concentrations were significantly modified on event days during the time period of interest for the nucleation process.

The loss of cluster ions on aerosol particle was found to be predominant compared to the ion recombination, which on average did not exceed 29% of the total ion sink. The median aerosol ion sink derived from the SMPS size distribution, considering wet aerosol particle diameters, varied in the range of $1.4 \times 10^{-3} - 10.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ with the highest values during the warm season due to enhanced dynamics of the BL. The median values of the positive ionization rate derived from the balance equation were in the range of $1.58 - 3.90 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ with the highest values in summer and fall. The ionization rates derived from the balance equation (Q_{calc}) were compared with a direct estimation of the ion source (Q_{meas}) from ^{222}Rn measurements and a constant GCR contribution of $1.7 \text{ ion pair cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. For all seasons, Q_{calc} and Q_{meas} were well correlated but Q_{calc} was on average higher in summer and fall. When taking into account seasonal external radiation estimations (GCR and

gamma), Q_{meas} always exceeded Q_{calc} . A deeper analysis of the last observation would require a more accurate estimation of the external radiation. This could be obtained from direct measurement of the gamma dose rate at the puy de Dôme. After a closer analysis of the positive ion sources and sinks, we unexpectedly found that the U-test could not clearly distinguish event and non-event days, except in summer. But even in summer, we showed that radon could not explain the excess ions on event days.

Our findings demonstrate that positive cluster ions properties such as the concentration are significantly different on event and non-event days but neither the sinks nor the sources that we considered are able to explain these differences. The excess of small positive ions on event days might be explained by 1) an additional constant source that is missing in our analysis, coupled with the fact that 2) on event days, at least at the beginning of the NPF process, the steady state of the cluster ion concentration is not verified since the production of cluster ions is faster than the loss of these clusters.

Similar analysis of the small cluster concentration and size on event and non-event days should also be done for neutral clusters. This suggestion is supported by the fact that neutral pathways were reported to dominate the formation of neutral clusters (Kulmala et al., 2013).

Appendix A

As previously indicated, the sensitivity study related to the use of the gamma parameterization was done by calculating factors that should multiply the values of the studied parameters when changing the gamma values. The multipliers for the growth factor corresponded to the ratio of the growth factor using parameterized γ to the growth factor obtained after multiplying/dividing parameterized gamma values by 2:

$$GF_multipliers = \frac{GF_{modified}}{GF_{initial}} = \frac{\left(1 - \frac{RH}{100}\right)^{\gamma_{modified}}}{\left(1 - \frac{RH}{100}\right)^{\gamma_{initial}}} \quad (A1)$$

Then the modified values of the growth factor were used to calculate the aerosol ion sink multipliers:

$$Sa_{wet_multipliers} = \frac{Sa_{wet\ modified}}{Sa_{wet\ initial}} = \frac{GF_{modified}}{GF_{initial}} \frac{\int_{d_p} \sqrt{\frac{dp \cdot GF_{modified} - 1nm}{dp \cdot GF_{modified} - 5nm}} N(d_p) dd_p}{\int_{d_p} \sqrt{\frac{dp \cdot GF_{initial} - 1nm}{dp \cdot GF_{initial} - 5nm}} N(d_p) dd_p} \quad (A2)$$

The ionization rate multipliers were finally derived from the balance equation, using the modified aerosol ion sink and assuming a constant concentration for positive and

negative small ions; this concentration was set to 400 cm⁻³ since it was almost the average annual concentration observed at the puy de Dôme:

$$Q_multipliers = \frac{Q_{modified}}{Q_{initial}} = \frac{\alpha \cdot 400^2 + 400 \cdot Sa_{wet\ modified}}{\alpha \cdot 400^2 + 400 \cdot Sa_{wet\ initial}} \quad (A3)$$

Acknowledgement

This work was performed in the framework of the Research Infrastructure Action under the FP6 Structuring the European Research Area Program, EUSAAR Contract No. RII3-CT-2006-026140, and ACTRIS (Aerosols, Clouds and Trace gases Research Infra Structure Network). It was supported by the LEFE/DFG program within the project “Secondary organic aerosol production in the lower troposphere over western Europe”.

II. **Annexe 2: “ Major contribution of neutral clusters to new particle formation in the free troposphere” (version révisée du manuscrit publié dans la revue *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion* en Juillet 2014)**

C. Rose¹, K. Sellegri¹, E. Asmi², M. Hervo¹, E. Freney¹, H. Junninen³, J. Duplissy³, M. Sipilä³, J. Kontkanen³, K. Lehtipalo^{3,4} and M. Kulmala³

[1]{Laboratoire de Météorologie Physique CNRS UMR6016, Observatoire de Physique du Globe de Clermont-Ferrand, Université Blaise Pascal, France}

[2]{Finnish Meteorological Institute, P.O. Box 503, 00101 Helsinki, Finland}

[3]{Dept. of Physics, University of Helsinki, Helsinki, Finland}

[4] {Airmodus Ltd, Gutaf Hällströmin katu 2, 00560 Helsinki, Finland}

Abstract

The formation of new aerosol particles in the atmosphere is a key process influencing the aerosol number concentration as well as the climate, in particular in the free troposphere (FT) where the newly formed particles directly influence cloud formation. However, free tropospheric new particle formation (NPF) is poorly documented due to logistic limitations and complex atmospheric dynamics around high altitude stations that make the observation of this day-time process challenging. Recent improvements in measurement techniques make now possible the detection of neutral clusters down to $\sim 1\text{nm}$ sizes, which opens new horizons in our understanding of the nucleation process. Indeed, only the charged fraction of clusters has been reported in the upper troposphere up to now. Here we report observations of charged and neutral clusters (1 to 2.5 nm mobility diameter) during day-time free tropospheric conditions at the altitude site of puy de Dôme (1465m a.s.l.), central France, between 10th and 29th February, 2012. Our findings demonstrate that in the free troposphere, and especially at the interface between the boundary layer and the free troposphere, the formation of 1.5 nm neutral clusters significantly exceeds the one of ionic clusters during NPF events, clearly indicating that they dominate in the nucleation process. We also observe that the total cluster concentration significantly increases during NPF events compared to the other days, which was not clearly observed for the charged cluster population in the past. During the studied period, the nucleation process does not seem to be sulphuric acid-limited and could be promoted by the transport of pollutants to the upper troposphere, coupled with low temperatures.

II.1. Introduction

New particle formation directly impacts the total atmospheric aerosol particle concentration and has an indirect effect on climate through cloud related radiative processes (Makkonen et al., 2012). The formation of aerosol particles has been observed and studied in

various environments around the world. It appears that depending on the location, new particle formation (NPF) events do have specificities in term of intensity and space scales, both horizontal (Kulmala et al., 2004) and vertical (Boulon et al., 2011). The formation of new particles in the FT is particularly important as actual global models predict that it contributes to an important fraction of the total atmospheric column aerosol number concentration (Merikanto et al., 2009) and hence potential CCN number concentrations (Spracklen et al., 2008). However, observation of NPF at high altitude is still scarce, especially using the instrumentation adapted to the study of nanometer-sized clusters.

Aerosol formation results from a complex sequence of different processes including the production of clusters from gaseous precursors and the growth of these clusters to particles. Despite the fact that instrumentation is continuously improved, our understanding of the aerosol formation mechanism is still limited. Especially challenging tasks are to quantitatively detect neutral clusters and identify the chemical species involved in the first step of the NPF.

Until a few years ago, the measurement techniques able to detect the smallest cluster sizes were based on electrostatic methods, such as the NAIS (Neutral Air Ion Spectrometer, Mirme and Mirme, 2013). These methods require artificial charging of neutral particles prior to the measurement. Studies concerning the NAIS sampling technique showed that reliable measurements of neutral cluster concentrations could not be ensured for diameters smaller than ~2 nm because of the post filtering process of corona generated ions (Asmi et al., 2009 ; Manninen et al., 2011). Recent improvements of condensation techniques make it now possible to measure the concentrations and the size distributions of charged as well as neutral particles down to ~1 nm sizes (Kim et al., 2003; Vanhanen et al., 2011; Kuang et al., 2012a). This size limit appears to be more relevant for the study of nucleation compared to the 2 nm size limit of the NAIS since it was recently shown that atmospheric nucleation occurs at size $1.5 \text{ nm} \pm 0.4 \text{ nm}$ (Kulmala et al., 2007; Kirkby et al., 2011; Kulmala et al., 2013). Using PSM (Particle Size Magnifier, Vanhanen et al., 2011) measurements, Kulmala et al. (2013) have recently reported a high variability, both in term of spatial and temporal scales, of neutral cluster concentrations at boundary layer sites. In Hyytiälä, Finland, they were also able to quantify the fraction of particles produced exclusively by the neutral pathway, i.e. excluding ion - mediated nucleation and recombination of oppositely charged ions (Kontkanen et al., 2013). Several studies performed prior to the development of the PSM have reported that the charged nucleation pathway seemed to be a more favourable route at high altitude compared to boundary layer (BL) stations for the formation of new particles (Boulon et al., 2010; Manninen et al., 2010).

In this paper, we report the diurnal variability of total, charged and neutral cluster concentrations as well as NPF event characteristics measured between 10th and 29th February 2012 using PSM and NAIS data recorded in clear sky conditions at the puy de Dôme station (7 days available). This period was selected due to the occurrence of very low temperatures in central and Western Europe, that led to unusually low BL height coupled with increased pollution levels. The low BL height permitted the puy de Dôme station to lay in the free troposphere (FT) even during day time, when nucleation occurred. Thus, the main purpose

of this paper is to investigate cluster formation and concentrations in the FT, with a special focus on neutral clusters.

II.2. Measurements and methods

II.2.a. Measurement site

Measurements were carried out at the puy de Dôme (PDD) site (45°46' N, 2°57' E) in central France (part of European networks EMEP/GAW/ACTRIS). The station is located at the top of the puy de Dôme mountain (1465 m a.s.l) and is mainly surrounded by fields and forest. The nearest town, Clermont-Ferrand (300 000 inhabitants), is located 16 km East of the mountain at 396 m a.s.l.. More detailed description of the station can be found in Freney et al. (2011).

II.2.b. Instrumentation

i. The Neutral cluster and Air Ion Spectrometer (NAIS)

The charged cluster size distributions were recorded with an NAIS (Airel Ltd., Mirme et al., 2007; Mirme and Mirme, 2013) which ensures ion measurement in the mobility range $0.0013 - 3.2 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, corresponding to particle Milikan diameters between 0.8 and 42 nm. The instrument was operating on the roof of the station behind an individual non-heated short inlet (30 cm). This setup implies that measurements are directly influenced by cloudy conditions. The AIS sampling method is based on the simultaneous measurement of positively and negatively charged particles with two identical cylindrical Differential Mobility Analysers (DMA). Each analyser uses a sample flow rate of 30 lpm and a sheath flow rate of 60 lpm, which minimizes diffusion losses and ensures significant signal to noise ratio, even in case of low concentrations. The inner cylinder of each DMA is divided into four isolated rings charged with a constant voltage during a measurement cycle. The outer cylinder is made of 21 isolated rings connected to 21 electrometers. Naturally charged aerosol particles are moved in the DMA by a radial electric field from the inner cylinder to the outer one. The current carried by ions entering the DMA is amplified and measured with electrometers. After a measurement cycle, the instrument runs an offset measurement in order to estimate the noise of the electrometers. During the offset measurement, all the particles, both neutral and charged, must be removed from the sample air before they enter the DMAs. For that purpose, all the particles are thus charged with a unipolar corona charger and electrically filtered before reaching the DMAs.

The NAIS also allows the detection of total particles after a pre-charging process during which particles are charged by ions originating from a corona discharge. The sampling analysis method is then similar to the one described for the ions.

ii. The Particle Size Magnifier (PSM)

The total (neutral + ion) cluster concentrations (N_{tot}) were measured with a PSM (Airmodus A09, Vanhanen et al., 2011) which allows cluster detection down to ~ 1 nm sizes. The PSM is a mixing - type instrument in which the activation of particles is based on a rapid and turbulent mixing of aerosol and heated air saturated with diethylene glycol (DEG).

Optical particle counting is done with an ordinary CPC (TSI 3010). The sample flow rate of the PSM is fixed at 2.5 lpm while the saturator flow rate can be varied in the range 0.1 – 1 lpm, which corresponds to varying the 50% activation diameter of the instrument between 1 – 2.5 nm by changing the mixing ratio of the DEG vapor. For the measurements used in this study, the PSM was operating in a scanning mode with 120 steps between saturator flow rates 0.1 – 1 lpm and a time resolution of 4 minutes.

iii. *Atmospheric pressure Interface time of flight mass spectrometer (APi-TOF)*

Chemical composition of atmospheric ions was measured with the APi-TOF, which is described in detail in Junninen et al. (2010). In short, the instrument samples the atmospheric ions at ambient pressure and then transports them through differentially pumped chambers where the ions are focused into an ion beam. The ion beam is diverted onto an orthogonal flight path by an electric field pulse; the time of flight of the ions is determined by the difference between the pulse time and the arrival time at the detector. The flight time of ions is converted to a mass/charge ratio by empirical calibration equations. The small atmospheric ions are all singly charged so by determining the mass/charge ratio, the mass of ions is defined. Mass resolving power of the instrument is about 4000 Th/Th and is defined by Eq. (1):

$$R = \frac{m}{\Delta m} \quad (1)$$

Where Δm is the width of the peak at half the maximum, and m is the mass.

The high resolution of the APi-TOF makes it possible to define elemental composition for measured ion masses. For example, the resolution $R=4000\text{Th/Th}$ means that at $m=97\text{Th}$, the peak is 0.0243Th wide (Eq. (1)). If at this mass there were a sulphuric acid anion (HSO_4^- , $m = 96.9601\text{Th}$) and a hypothetical hydrocarbon (C_7H_{13} , $m = 97.1023\text{Th}$), the peaks would be 0.1422Th apart; that is, 5.8 times the widths of the peak. This example demonstrates how an accurate mass measurement can be used for deriving the chemical composition (see details in earlier publications by Junninen et al. (2010) and Ehn et al. (2010)).

In the present study, APi-TOF measurements were not directly used to investigate the cluster composition but rather to modify a proxy for sulfuric acid concentrations at the puy de Dôme, as explained in section 2.3.1 (II.2.c.i). The method used to calculate neutral H_2SO_4 concentrations from naturally charged negative ion measurements conducted with the Api-Tof is similar to the one proposed by Eisele (1989). We obtained a calibration coefficient specific to the Api-Tof from the ratio of the sulphuric acid concentration calculated from the Api-Tof naturally charged ion signals to sulphuric acid concentration measured by a calibrated CI-API-TOF (Jokinen et al., 2012). The comparison was performed during a field campaign that took place in Hyytiälä atmospheric station (Hari and Kulmala, 2005).

iv. *LIDAR measurements*

In order to get an estimation of the boundary layer (BL) height, here assumed to be equal to the aerosol mixing layer height, LIDAR measurements were achieved from the roof

of the Laboratoire de Météorologie Physique (45°45' N, 3°6' E, 410 m a.s.l.). The LIDAR is a Raymetrics Rayleigh-Mie LIDAR emitting at 355 nm, with both parallel and orthogonal polarization channels. The spatial resolution of the LIDAR is 7.5 m. The instrument provides volume backscatter and extinction profiles, as well as the depolarisation ratio and water vapour mixing ratio. A more complete description of the LIDAR is available in Hervé et al. (2012). The method used for the determination of the BL height is detailed in section 2.3.2 (II.2.c.ii).

v. Auxiliary measurements

Auxiliary measurements were used to explain the observed NPF and cluster concentration features reported in the present study. Numerous atmospheric parameters such as global radiation, wind speed and direction, temperature, pressure and relative humidity (RH) as well as atmospheric trace gases (including SO_2 , CO and NO_2) and particulate black carbon (BC) are continuously recorded at the station. SO_2 measurements were performed using a low level SO_2 analyser (pulsed fluorescence TEI 43CTL) while BC measurements were achieved with a Multi Angle Absorption Photometer (MAAP 5012, central wavelength at 637 nm). The aerosol particle number size distributions were measured with a custom built Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) operating in the size range 10 – 420 nm. The SMPS, as well as the PSM, were operating behind a Whole Air Inlet (WAI) with a cut-off size of 30 μm . More detailed explanations on the SMPS and the inlet system can be found in Venzac et al. (2009). Since clusters were previously shown to be very sensitive to the presence of clouds at high altitude stations (Lihavainen et al., 2007; Venzac et al., 2007), cloudy conditions were filtered out by using RH data. Indeed, cluster ions, and eventually cluster particles, are very efficiently scavenged by the cloud droplets that offer a large condensational sink. Cluster formation and subsequent growth to larger particle sizes would be difficult to follow due to this very high sink. The threshold value $RH = 98\%$ was used to separate in-cloud and out-of-cloud conditions.

II.2.c. Data analysis

i. Sulphuric Acid concentration

Sulphuric acid concentrations ($[H_2SO_4]$) were calculated using a proxy adjusted on concentrations derived from Api-Tof measurements conducted between 30 January and 6 February 2012 at the puy de Dôme (no data available between 10 and 29 February), during which atmospheric conditions, and especially temperatures, were similar to the conditions observed between 10 and 29 February:

$$[H_2SO_4] = k \frac{GlobRad \times [SO_2]}{CS \times RH} \quad (2)$$

where k is a scaling factor, and $GlobRad$ is the global radiation in $W m^{-2}$, $[SO_2]$ is the sulphur dioxide concentration in $molec cm^{-3}$, CS is the condensation sink in s^{-1} and RH is the relative humidity. The form of Equation (2) was suggested by Mikkonen et al. (2011) and is based on previous work by Petäjä et al. (2009). This proxy was constructed for radiations

higher than 10 W m^{-2} but the predictive ability is significantly raised for radiations exceeding 50 W m^{-2} , which was roughly achieved between 7:30 and 16:30 UTC (- 1h local time in winter) during the studied period. As previously mentioned, in the present study, the scaling factor $k = 6.0060 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ W}^{-1} \text{ s}^{-1}$ was empirically obtained by using a linear fitting procedure on sulphuric acid concentrations derived from Api-Tof measurements. After adjusting the proxy, the average positive and negative bias between proxy estimations and the Api-Tof derived concentrations were 0.57×10^7 and $-0.97 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$, respectively.

ii. Boundary layer height determination

The estimation of the BL height was derived from LIDAR data and is based on the fact that aerosol concentrations, and thus the LIDAR signal, show a sudden drop between the BL and the FT. The most common used methods are 1) the measurement of the LIDAR signal variance, 2) the measurement of the LIDAR signal gradient and 3) the analysis of the analogy between the LIDAR signal and a wavelet. The last method, called wavelet covariance technique (WCT), appears to be the most relevant (Baars et al., 2008) and was used in the present study. The WCT uses the covariance transform W of the Haar function h (Brooks, 2003):

$$W(a, b) = \frac{1}{a} \int_{z_b}^{z_t} S(z) h\left(\frac{z-b}{a}\right) dz \quad (3)$$

with

$$h\left(\frac{z-b}{a}\right) = \begin{cases} 1 : b - \frac{a}{2} \leq z \leq b \\ -1 : b \leq z \leq b + \frac{a}{2} \\ 0 : elsewhere \end{cases} \quad (4)$$

where z is altitude, $S(z)$ is the LIDAR backscatter profile corrected with z^2 , z_b and z_t are the lower and upper limit of the profile, respectively, b is the altitude at which the Haar function is centred and a is the spatial extent. a was set to $12 \Delta r$ according to Baars et al. (2008), where $\Delta r = 7.5 \text{ m}$ is the spatial resolution of the LIDAR.

Equation (4) was applied to all LIDAR profiles with a time resolution of 10 minutes and for each profile the BL height was identified as the maximum of the W function. These calculations were made under the assumptions that 1) topography does not influence the BL height at the location where the LIDAR measurements take place and 2) aerosol particles are homogeneously mixed within the BL.

LIDAR measurements were previously used by Boulon et al. (2011) to derive BL height at the puy de Dôme, but with a calculation method which slightly differs from the WCT. In fact, the WCT aims at finding the upper limit of the aerosol layer, whereas the method developed by Boulon et al. (2011) was designed to find the transition between Mie

and Rayleigh diffusion regimes. When applying this last method to our dataset, we find BL heights that are very similar to those derived from the WCT, i.e. 8% higher on average. The reliability of the LIDAR derived BL height was also tested and approved by Boulon et al. (2011) using potential equivalent temperature.

iii. Particle formation and growth rate calculations

Particle formation and growth rates are key entities to characterize a NPF event, especially in the very first steps of the formation process, i.e. between 1 and 3 nm. As previously mentioned, the PSM was measuring in a scanning mode during the studied period, but the differences between the concentrations of the successive size classes were too small to allow determination of size distributions, and hence any growth rate calculation. Thus we calculated the total particle formation rate at 1.5 nm, $J_{1.5}^{tot}$, from the total particle concentration measured in the size range 1-2.5 nm by the PSM, $N_{1-2.5}$, and by using the growth rates derived from the NAIS in the ion mode in the size range 1.5-3 nm, $GR_{1.5-3}$. GRs were calculated with the “maximum concentration” method originating from Hirsikko et al. (2005). In this method, the time corresponding to the maximum concentration in each size class of the selected size range is first determined by fitting a normal distribution to the size class concentration; the growth rate of the corresponding size range is then obtained by a linear least square fit through the time values previously found. The total particle formation rate at 1.5 nm was finally calculated according to Eq. (5), from Kulmala et al. (2007):

$$J_{1.5}^{tot} = \frac{dN_{1-2.5}}{dt} + CoagS_{1.5} \times N_{1-2.5} + \frac{1}{1.5nm} GR_{1.5-3} \times N_{1-2.5} \quad (5)$$

where $CoagS_{1.5}$ represents the loss of 1.5 nm particles on larger pre-existing particles from the background size distribution. In the case of charged particles, Eq. (5) is completed by two terms to take into account the loss of ions by recombination and the attachment of ions to neutral particles:

$$J_{1.5}^{\pm} = \frac{dN_{1-2.5}^{\pm}}{dt} + CoagS_{1.5} \times N_{1-2.5}^{\pm} + \frac{1}{1.5nm} GR_{1.5-3} \times N_{1-2.5}^{\pm} + \alpha \times N_{1-2.5}^{\pm} N_{<2.5}^{\mp} - \beta \times N_{1-2.5}^{\pm} N_{<1}^{\pm} \quad (6)$$

where $N_{1-2.5}^{\pm}$ is the ion number concentration (positive or negative) in diameter range 1-2.5 nm and $N_{<y}^{\pm}$ is the ion concentration below y nm. α and β are the ion-ion recombination and the ion-neutral attachment coefficient, respectively, and were assumed to be equal to $1.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ and $0.01 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, respectively (Tammet and Kulmala, 2005). In order to investigate the evolution of the formation rate as a function of cluster size, similar calculations were done for the formation of 3 nm clusters (J_3^{tot}) and ions (J_3^{\pm}) by using the cluster concentrations in the size range 3-5 nm and the growth rate over the 3-5 nm diameter range, both derived from NAIS measurements.

II.3. Results and discussion

II.3.a. Charged and neutral cluster concentrations in the free troposphere

i. Identification of free tropospheric conditions

The present study includes seven days between the 10th and the 29th of February 2012. Based on a visual analysis of the contour plot of the ion size distribution, five of these days were classified as NPF event days (10th, 11th, 12th, 28th and 29th of February) and the remaining two (21st and 22nd of February) were considered as non-event days. These days were selected because they were characterized by clear skies and they gave a unique chance to investigate free tropospheric conditions during the first part of the day, i.e. when nucleation and early growth of new particles occur. Free tropospheric daytime conditions at the station can only be achieved when convective air mass movements are limited. These conditions were fulfilled during a period of exceptionally cold temperatures during winter 2012 in Europe. In the following, the studied dataset will be divided into three sub-periods, so that the 10th, 11th and 12th will be referred as “Period 1”, 21st and 22nd as “Period 2” and 28th and 29th as “Period 3”.

Figure 1 shows the BL height derived from LIDAR measurements using the WCT method (see section 2.3.2 (II.2.c.ii)). SMPS particle size distributions (PSD), nitrogen dioxide concentrations (NO₂) and wind speed are given as additional information to distinguish between FT and BL on Fig. 2. During Periods 2 and 3, the BL height rarely exceeds the altitude of the puy de Dôme, indicating that the station could be almost continuously above the BL (Fig. 1). The PSD exhibits a significant accumulation mode on the second part of the day on the 28th and 29th, which coincides with increased NO₂ concentrations (Fig 2). These last observations confirm LIDAR indications and suggest that during Period 3, the measurement site is located in the FT in the morning, when nucleation is triggered, and is progressively reached by the BL in the afternoon. On the 21st, based on LIDAR measurements and PSD, it is likely that the station is located in the BL in early morning and late evening, i.e. outside of the nucleation hours, and in the FT during the rest of the day. On the 22nd, all measurements agree to conclude that the station is in the FT during the whole day.

On the contrary, during Period 1 the BL height displays a diurnal variation with a maximum between 1700 and 2000 m a.s.l. around 17:00 UTC (- 1h local time in winter). LIDAR measurements suggest that during these days, the puy de Dôme could be in the FT until 12:00 UTC and then progressively reached by the BL in the afternoon (Fig. 1). However, on the 10th and the 11th, considering the presence of a significant accumulation mode on the PSD (missing data on the 10th are due to an instrument failure), the high NO₂ concentrations and the higher variability of wind speed (Fig. 2), it is likely that in the morning, the station is not in the FT but rather at the interface between the BL and the FT. On the 12th, NO₂ concentrations are slightly decreased compared to the previous days, and the accumulation mode also seems to be less intense, suggesting that the station could be in the upper part of the interface layer between the BL and the FT, almost in the FT.

In short, during the selected days, nucleation hours at the station are characterized by interface (Period 1) or free tropospheric conditions (Periods 2 and 3), allowing a direct comparison of the events occurring in the different conditions and an investigation of the parameters playing a key role during the different sub-periods.

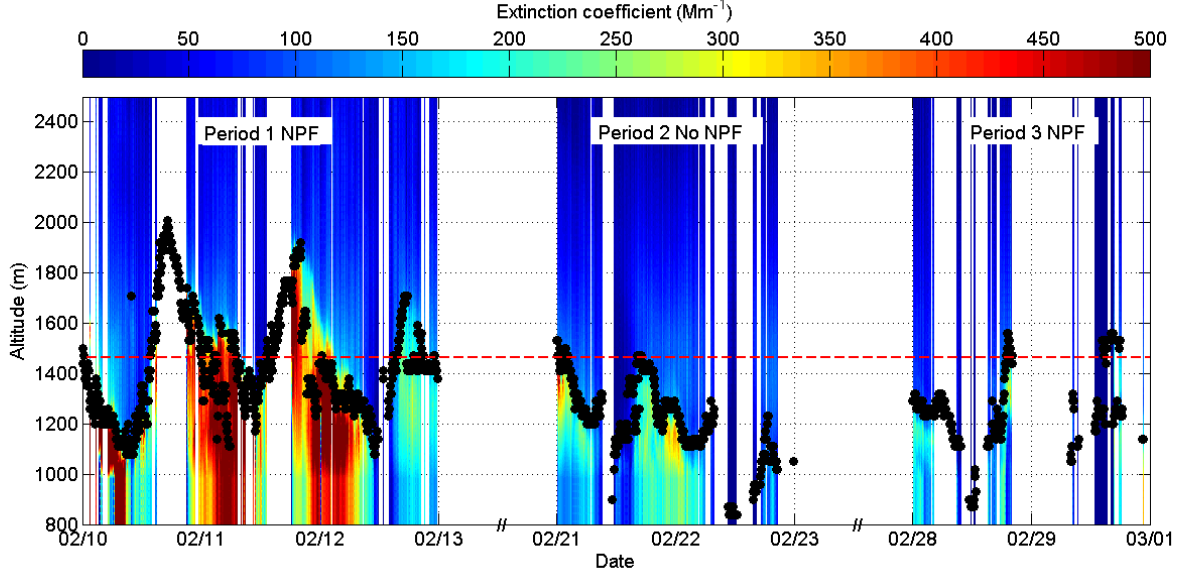


Fig. 1. Boundary layer height determination from LIDAR measurements. In the present study, boundary layer (BL) height (black dots) is assumed to be equal to the aerosol mixing layer height and was calculated using the WCT method. Red dashed line represents the altitude of the station (1465 m a.s.l.). The presence of high altitude clouds or frost on the instrument avoids both the extinction coefficient and the BL height calculations. However, when clouds are detected at the altitude of the station, the values of the extinction calculation remain unreliable but a correct estimation of the BL height is allowed. The occurrence of NPF during the sub-periods defined in Section 3.2 (II.3.b) is indicated at the top of the figure. February 2012, puy de Dôme.

Previous observations of cluster and aerosol size distributions at high altitudes have rarely shown NPF events occurring in the FT. NPF events at high altitudes were always observed to occur during upwind valley winds (Venzac et al., 2008), or very close to the interface between the BL and the FT (Boulon et al., 2011). The present observations from Period 3 are hence one of the first showing NPF in the FT during clear sky conditions.

ii. *Charged and neutral cluster concentrations*

We measured total (N_{tot}) and charged (N_i) cluster concentrations in the range 1-2.5 nm mobility diameter, using respectively the PSM and the NAIS. The neutral cluster concentrations (N_n) in the same size range were calculated according to $N_n = N_{tot} - N_i$. Fig. 3 shows the mean diurnal variation of total and charged cluster concentrations, separately for the three sub-periods. In agreement with previous observations at the site (Manninen et al., 2009; Boulon et al., 2011; Rose et al., 2013) cluster ions appear to be present on both event and non-event days. Charged cluster concentrations are on average higher during Periods 2 and 3, when the station is more frequently disconnected from the BL compared to Period 1 (factor 1.5 between Periods 1 and 3). Charged cluster concentrations do not show any clear diurnal variations, with the exception of the positive cluster ions which exhibit higher concentrations around 12:00 UTC during Period 1. This observation is supported by the values reported in Table 1: the median concentration calculated from the nucleation hours (10:30 – 14:00 UTC) is increased by a factor 1.72 compared to the median calculated over the whole day during Period 1. This behaviour of positive ion was previously observed by Rose et al. (2013), who reported that positive cluster ion concentrations were increased during NPF events over a five years long study. The contrasting behaviour of positive ions observed during Period 3 might be explained by the unusual atmospheric conditions - especially low

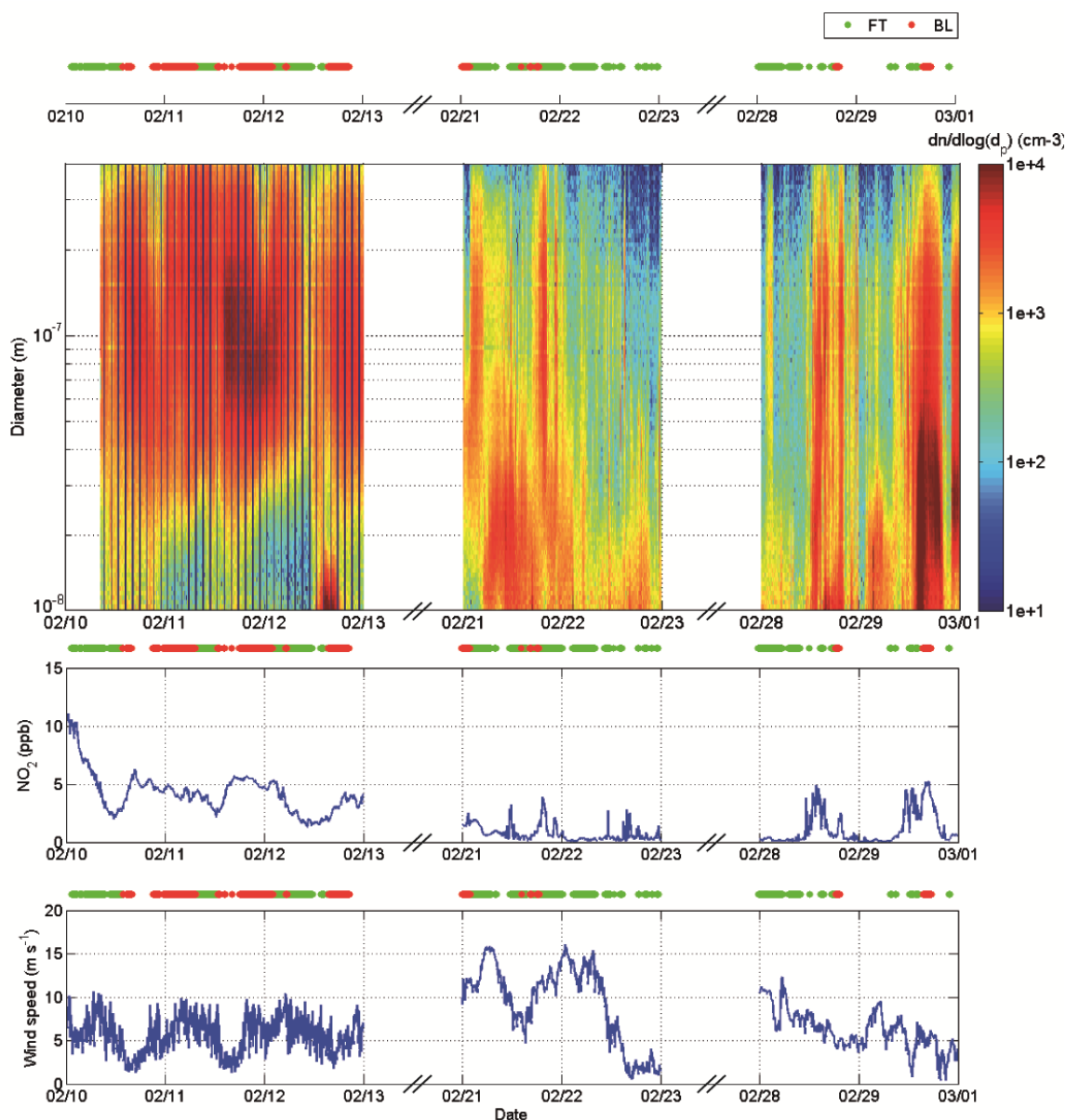


Fig. 2. SMPS particle size distribution, NO_2 concentrations and wind speed measurement used as additional information to distinguish between the BL and the FT.

temperatures and free tropospheric conditions (Fig. 1, 2, 4a). Positive cluster ion concentrations always exceed negative cluster concentrations, especially during Period 2 (factor 3.23). This trend differs from the results of the long-term study by Rose et al. (2013) and might again be eventually explained by the atmospheric conditions observed in February 2012.

In contrast with the behaviour of cluster ions, the total cluster concentration displays very different trends and values on event days compared to non-event days (Fig. 2). On non-event days, the total cluster concentration does not significantly vary with the time of the day and is almost continuously below the cluster ion concentration. This last observation supports the fact that the PSM could be unable to detect all of the cluster ions, most likely because of their chemical composition (Kangasluoma et al., 2013; Wimmer et al., 2013). In the present study, we observed that for ion concentrations below $\sim 500 \text{ cm}^{-3}$, the total cluster

concentration measured by the PSM was systematically lower than the ion concentration, leading to non-physical negative values for the neutral cluster concentration. There is no correction for this artefact, as it depends of the chemical composition of the clusters, which is unknown during nucleation events. In order to remain physically correct but avoid overestimating the total cluster concentration, we decided to introduce a lower detection limit (LDL) of 500 cm^{-3} for total cluster concentrations and to filter out all the total cluster concentrations that were below this limit. Hence, the total cluster concentrations that we report in this work are a lower limit of the actual total cluster concentrations.

On event days, the total cluster concentration exhibits a very clear diurnal variation with a maximum detected between 10:30 and 14:00 UTC. One should note that these maxima significantly vary from day to day, since the median total cluster concentration calculated during the nucleation hours of Period 1 is more than doubled compared to Period 3 (Table 1). This diurnal variation can be explained by the formation of clusters during the nucleation process in the morning and their growth and/or removal on pre-existing particles in the afternoon. During the nucleation hours, the total cluster concentration more frequently exceeds the charged cluster concentration, clearly indicating the formation of neutral clusters. In particular, averaged neutral cluster concentrations exceed the charged cluster concentration by a factor 4.3 during Period 1, and the charged fraction $f = N_i/N_{tot}$ is close to 0.23 during the nucleation peak. During Period 3, neutral clusters are also clearly increased during the nucleation process. Outside of the nucleation hours, total cluster concentrations are below the charged cluster concentration, being very similar to the concentrations recorded on non-event days during Period 2.

The continuous presence of cluster ions has already been reported by several studies

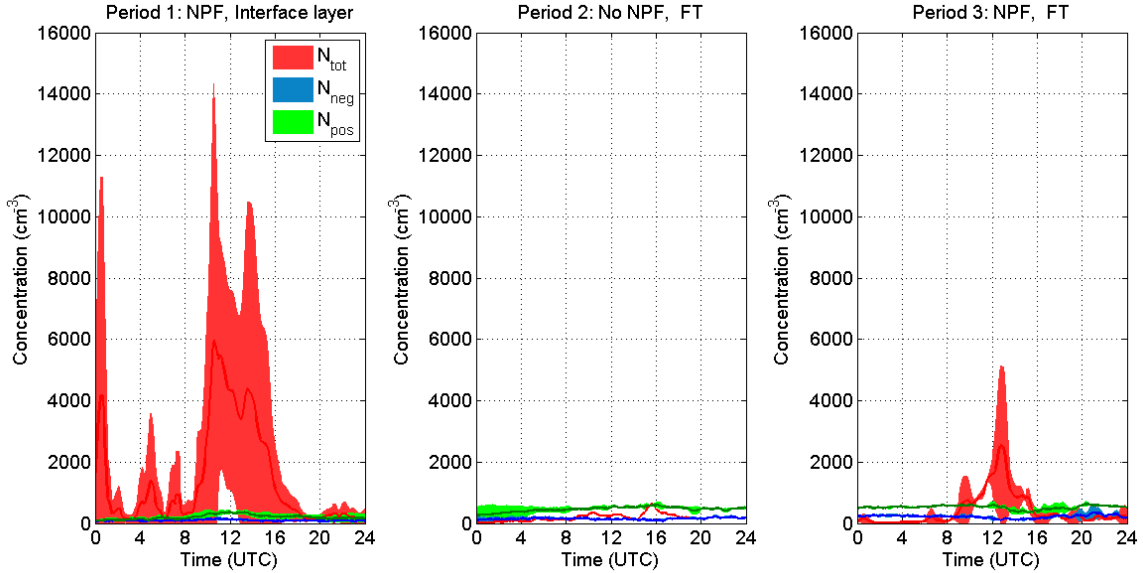


Fig. 3. Mean diurnal variation of positive (N_{pos}), negative (N_{neg}) and total (N_{tot}) clusters (1 to 2.5 nm mobility diameter) during the three sub-periods. Lower and upper limits of the shaded areas represent the standard deviation of the corresponding concentration. On non-event days, the lack in total cluster concentration measurement is due to an instrument failure. The occurrence of NPF during the sub-periods as well as the location of the station during nucleation hours are indicated at the top of the figure. February 2012, puy de Dôme.

at ground stations, both at low (Manninen et al., 2009) and at high altitude (Boulon et al., 2010; Rose et al., 2013) and the diurnal variation of the charged cluster concentration on event days was also observed at several stations (Hörrak et al., 2008; Boulon et al., 2010; Rose et al., 2013). According to recent studies, neutral clusters also seem to be ubiquitous in the atmosphere (Lehtipalo et al., 2009; 2010). In their paper, Kulmala et al. (2013) reported a continuous presence of sub-2.1 nm neutral clusters in Hyytiälä, Finland, with concentrations in the range 500 – 20 000 cm⁻³. In Finokalia, Greece, sub-2.5 nm total cluster concentrations were in the range 10 – 10 000 cm⁻³, with lower values at night. NAIS airborne measurements from the whole tropospheric column (up to 12 km) conducted in the frame of the EUCAARI – LONGREX campaign (May 2008) were reported by Mirme et al. (2010) and showed similar results. In fact, charged clusters were continuously detected at all altitudes with a mode centred around 1 nm. Between 2.5 and 3 nm, total cluster concentrations significantly exceeded charged concentrations, suggesting a continuous pool of sub -3nm neutral clusters throughout the whole tropospheric column.

The observations reported in this section suggest that at the puy de Dôme, differences between the charged and total cluster concentrations are significant enough to conclude that, the formation of neutral clusters dominates the formation of total clusters during NPF events occurring at the interface between the BL and the FT as well as in the FT. Contrarily to airborne measurements, high altitude ground based measurement offer the possibility to study particle formation and growth rates.

iii. Particle formation and growth rates

Particle formation and growth rates are given in Table 2 for each event day. The formation rates exhibit significant variations from one event to the other. One can notice that the charged formation rates of positive 1.5 nm clusters are significantly higher than the charged formation rates of negative 1.5 nm clusters, and that the difference is more pronounced during Period 3 (factor 6.8 compared to 2.4 during Period 1). Similar observations were reported in the CLOUD (Cosmics Leaving Outdoor Droplets) experiment (Kirkby et al., 2011), which studied the role of sulphuric acid, ammonia and ions in the nucleation process. In particular, the occurrence of ternary nucleation involving sulphuric acid and ammonia with typical path on positive way could explain the excess of positive ions, at least on event days. Moreover, the average formation rates of total 1.5 nm particles exceeds those of charged particles, especially during Period 1 which displays ion induced nucleation fractions (IIN) lower than 4.3% ($J_{1.5}^{tot} \approx 37 \times J_{1.5}^{+}$ and $J_{1.5}^{tot} \approx 77 \times J_{1.5}^{-}$), which is relatively low compared to the average values reported for altitude sites (Boulon et al., 2010; Manninen et al., 2010), and especially for the puy de Dôme (12.5±2.0%, Boulon et al., 2011). In contrast, the IIN are higher during Period 3, with a value close to 50% on the 28th of February, suggesting that charged pathways could be promoted in the FT compared to the interface between the BL and the FT. However, besides the height of the BL itself, atmospheric parameters such as temperature and relative humidity display significant variations between the different periods, and could also explain the previous observations (Table 3 and Fig. 4). This potential effect is further discussed in Section 3.2.4.

It can be seen from Table 2 that the formation rates of charged and neutral 3 nm particles are significantly decreased compared to the formation rates of charged and neutral 1.5 nm clusters, which is due to the loss of small particles by coagulation on bigger pre-existing particles during their growth.

Table 1. Summary of the particle formation event characteristics. $GR_{1.5-3}$ and GR_{3-5} are the particle growth rates in 1.5-3 and 3-5 nm size ranges respectively, $J_{1.5}^{ion}$ and J_3^{ion} are ion formation rates at 1.5 and 3 nm and $J_{1.5}^{tot}$ and J_3^{tot} are the corresponding total particle formation rates during the event. Instruments used for the calculation of each parameter are specified in the second row; for the NAIS also the mode used for the measurements is given. February 2012, puy de Dôme.

	$GR_{1.5-3}$	GR_{3-5}	$J_{1.5}^+$	$J_{1.5}^-$	J_3^+	J_3^-	$J_{1.5}^{tot}$	J_3^{tot}
	(nm h ⁻¹)		(cm ⁻³ s ⁻¹)				(cm ⁻³ s ⁻¹)	
	NAIS		NAIS				PSM	NAIS
	<i>Ion</i>		<i>Ion</i>					<i>Particle</i>
10	1.65	8.45	0.084±0.057	0.025±0.033	0.049±0.044	0.062±0.050	2.87±3.71	1.38±0.91
11	1.93	3.58	-	0.010±0.030	-	0.013±0.009	0.58±0.64	0.34±0.23
12	14.36	15.57	0.468±0.083	0.311±0.100	0.139±0.071	0.245±0.147	18.24±10.11	2.20±0.94
28	1.90	-	0.183±0.067	0.022±0.027	-	-	0.42±0.28	-
29	10.45	5.06	0.686±0.148	0.132±0.070	0.011±0.011	0.011±0.012	4.32±2.84	0.60±0.58

GR values also experience significant variations between the different events, with a maximum to minimum ratio of 8.7 for $GR_{1.5-3}$ and 4.3 for GR_{3-5} . Particularly, on the 12th and the 29th, which correspond to the strongest particle formation events of the two sub-periods, $GR_{1.5-3}$ displays values larger than 10 nm h⁻¹. In contrast with the particle formation rate, the particle growth rate is on average increasing as function of particle size (Table 2), suggesting the participation of other vapours than sulphuric acid (Kuang et al., 2012b; Kulmala et al., 2013).

The results we obtain clearly suggest that in the FT, and even more at the interface between the BL and the FT, the formation of neutral clusters dominates the formation of total clusters during NPF events. This observation goes in the same direction as Lehtipalo et al., (2010) and Kulmala et al. (2013) who observed a very small contribution of ions in the dynamics of sub- 2 nm clusters during the nucleation process at the BL site of Hyytiälä. Indeed, both the concentrations of sub- 2 nm clusters and the formation rate of 1.5 nm clusters were found to be clearly dominated by neutral particles, sometimes with differences exceeding several orders of magnitude. $J_{1.5}^{tot}$ values reported for Hyytiälä are similar to the values obtained at the puy de Dôme, with maximum values around 5 cm⁻³ s⁻¹ at 12:00 UTC.

On the contrary, $J_{1.5}^{\pm}$ exhibits slightly lower values in Hyytiälä, being in the range $3 \times 10^{-2} - 6 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. This observation is in agreement with the previous observations by Boulon et al. (2010) and Manninen et al. (2010) who suggested that charged nucleation pathways could be promoted at higher altitudes compared to low altitudes.

The purpose of the following section is now to investigate the atmospheric conditions that could favour the occurrence of NPF observed at the interface between the BL and the FT and in the FT at the puy de Dôme and their link to cluster concentrations.

Table 2. Cluster concentrations for each sub-period. Median, 25th and 75th percentiles of charged cluster concentration (N_i), total cluster concentration (N_{tot}) and neutral cluster concentration (N_n) during the different periods. The indices “day” refer to values calculated over the whole day whereas the indices “nucl” refer to values calculated during the time period 10:30 – 14:00. Indication <LDL refers to concentrations below the lower detection limit (500 cm^{-3}) that was set for the total cluster concentration measured by the PSM; corresponding neutral cluster concentrations which are negative are not reported. The occurrence of NPF during the sub-periods is shown in table. February 2012, puy de Dôme.

	Period 1			Period 2			Period 3		
	NPF			No NPF			NPF		
	Med.	25 th perc.	75 th perc.	Med.	25 th perc.	75 th perc.	Med.	25 th perc.	75 th perc
N_{i_day} (cm^{-3})	275.0	187.6	391.9	651.5	563.3	690.0	752.3	681.3	802.8
N_{i_nucl} (cm^{-3})	473.1	392.8	533.2	656.1	594.1	694.5	714.8	657.2	757.3
N_{tot_nucl} (cm^{-3})	2049. 1	821.9	7265.1	<LDL	<LDL	<LDL	921.4	715.8	1354.8
N_{n_nucl} (cm^{-3})	2022. 9	453.7	6765.0	-	-	-	281.4	7.4	854.0

II.3.b. Analysis of the atmospheric conditions promoting particle formation in the free troposphere – Evidence for a free troposphere feeding process

As previously mentioned, among the seven studied days, five were identified as event days and the remaining two as non-event days. We further investigated the changes in atmospheric conditions which lead or not to NPF during this period. For this purpose, several parameters were analysed in addition to BL height, including temperature, relative humidity, black carbon concentrations, carbon monoxide concentration (CO), as well as condensation sink (CS) and sulphuric acid concentration (H_2SO_4), and are presented in Table 3 and Fig. 4. Three days air mass back trajectories (calculated from the HYSPLIT transport and dispersion mode, Draxler and Rolph, 2003) are also shown on Fig. 5.

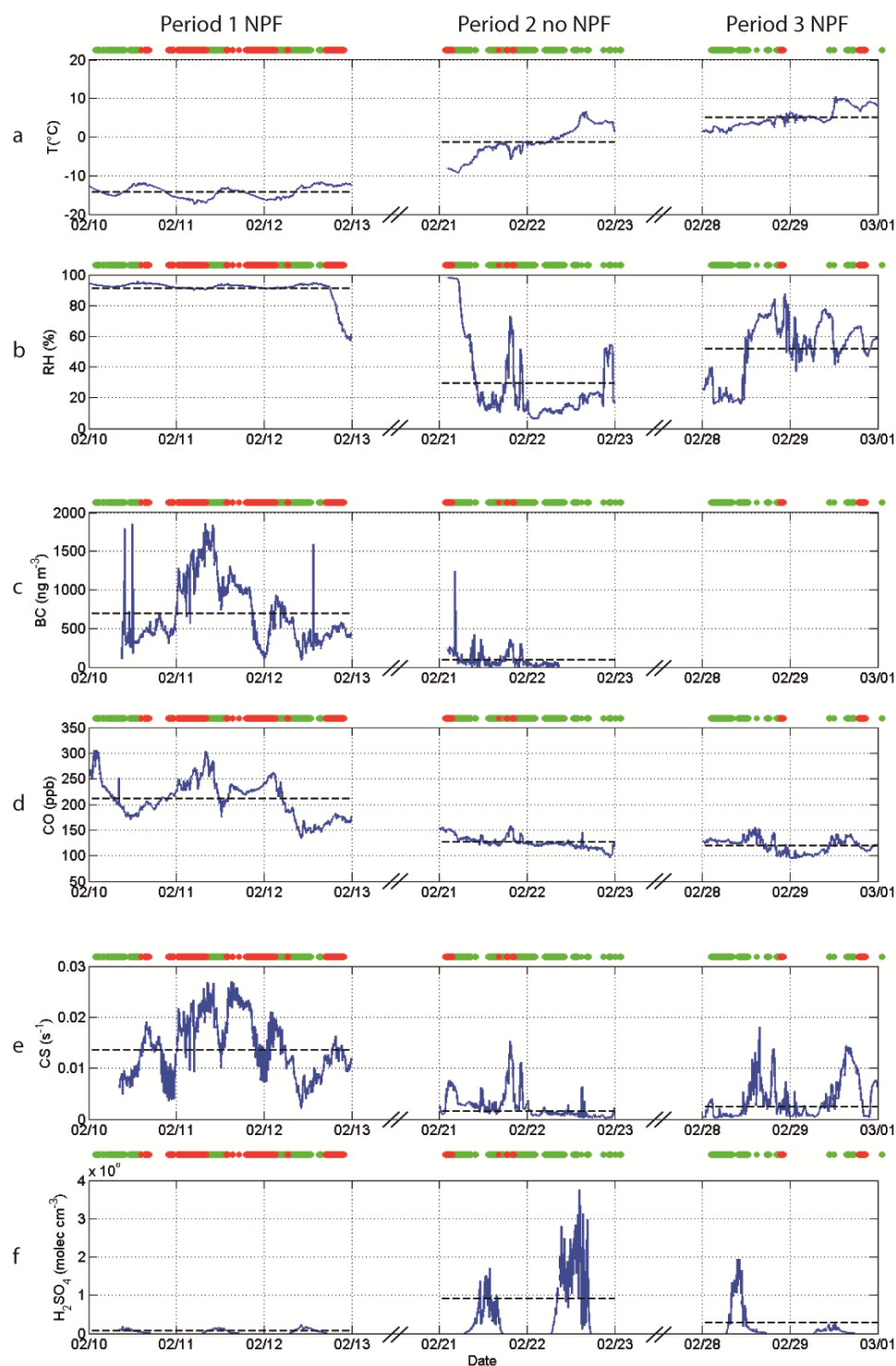


Fig. 4. Overview of atmospheric parameters during the studied period. Black dashed lines represent the mean value of each parameter during the three sub-periods. The occurrence of NPF during the sub-periods is indicated at the top of the figure. February 2012, puy de Dôme.

i. Description of the atmospheric conditions in each sub-period

As previously mentioned, during Period 1 the puy de Dôme was most probably located at the interface between the BL and the FT in the morning and in the BL during the second part of the day (Fig. 1 and 2). Consequently, Period 1 is characterized by high *RH*

(on average 90.8%) (Fig. 4b and Table 3) and displays the highest *BC* and CO concentrations, with average values of 687.53 ng m⁻³ and 210.78 ppb, respectively (Fig. 4c and d). This relatively high level of pollution for the site might in addition also be explained by air masses coming from Eastern Europe, especially on the 11th (Fig. 5). High emissions can originate from biomass and fuel burning from intensive domestic heating due to very cold temperatures occurring during this period, which never exceed -12°C at the puy de Dôme, being on average -14.2°C (Fig. 4a). The condensation sink is logically well correlated with *BC* concentrations and displays the highest average value (1.36×10^{-2} s⁻¹) of the three sub-periods (Fig. 4e). On the contrary, sulphuric acid concentrations are the lowest of the entire measurement period, with an average value of 0.72×10^7 molec cm⁻³ (Fig. 4f).

Table 3. Summary of the mean values of several atmospheric parameters for each sub - period. The occurrence of NPF during the sub-periods is shown in table. February 2012, puy de Dôme.

	Period 1	Period 2	Period 3
	NPF	No NPF	NPF
<i>T</i> (°C)	-14.24	-1.40	4.96
<i>RH</i> (%)	90.80	29.32	51.8
<i>BC</i> (ng m ⁻³)	687.53	87.83	<i>No data</i>
<i>CS</i> (s ⁻¹)	1.36×10^{-2}	1.60×10^{-3}	2.40×10^{-3}
<i>H₂SO₄</i> (molec cm ⁻³)	6.98×10^6	68.78×10^6	8.59×10^6

During Period 2, the BL height rarely reaches the altitude of the station, suggesting that the puy de Dôme is hardly influenced by BL direct emissions (Fig. 1 and 2). As a consequence, average *RH* is decreased to 29.3% and *BC* and CO concentrations are also significantly lower compared to Period 1, with typical values in the range 70 – 420 ng m⁻³ and 100 – 158 ppb, respectively (Fig. 4c and d). Beside the lower altitude of the BL height relative to the site, these lower concentrations may be partly attributed to the geographical origin of air masses reaching the puy de Dôme that have turned from Northern Europe sector (Fig. 5), and which have already been reported to be less polluted than Eastern air masses (Venzac et al., 2009; Bourcier et al., 2012). At last, temperatures are higher during Period 2 compared to Period 1 (Fig. 4a), which may also lead to less domestic heating and thus lower pollution originating from combustion processes. Consequently, we observe that the condensation sink is also decreased and displays the lowest values of the whole studied period, being on average 1.60×10^{-3} s⁻¹ (Fig. 4e). At the same time, sulphuric acid concentrations are increased compared to Period 1, being the highest of the three sub-periods (Fig. 4f).

The last period, referred as “Period 3”, includes the 28th and 29th of February. Period 3 is characterized by the same BL heights as Period 2 (Fig. 1 and 2) but both *RH*, CO concentrations and *CS* (no information concerning *BC* concentrations because of

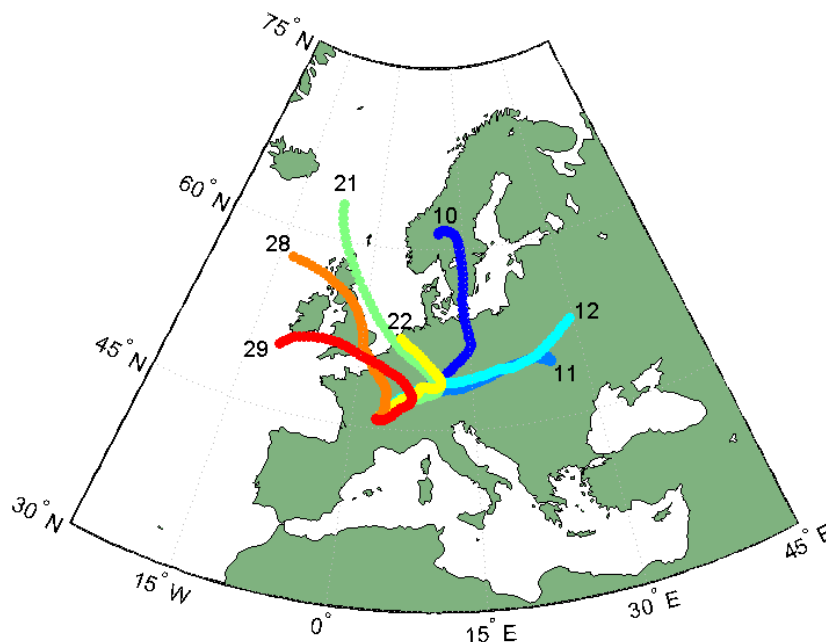


Fig. 5. Three-days back trajectories of air masses reaching the Puy de Dôme at 12:00 UTC. Days are indicated on the map closed to the corresponding trajectories. February 2012, Puy de Dôme.

instrument failure) are slightly higher than during Period 2, with average values of 51.8%, $2.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ and 119.86 ppb, respectively (Table 3). Nonetheless, it is worth to note that they remain broadly lower than during Period 1. During Period 3 temperatures continue to increase, so that the contribution of combustion sources to the condensation sink is likely further decreased (Fig. 4a). However, during Period 3, air masses originate from the North – East part of Europe and they cross United Kingdom Islands before reaching the puy de

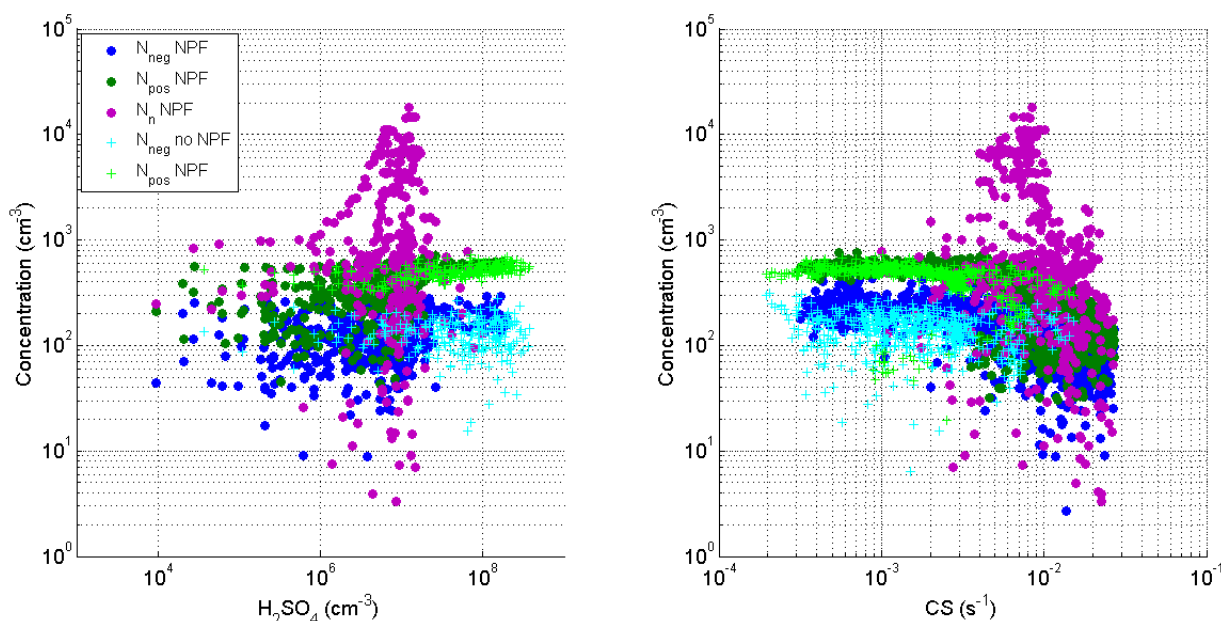


Fig. 6. Nanoparticle concentrations as a function of potential nucleation source and sink. Positive (N_{pos}), negative (N_{neg}) and neutral clusters (N_n) concentrations as a function of a) sulphuric acid concentration and b) condensation sink are reported separately, for NPF event and non-event days. Neutral cluster concentrations which are negative on non-event days are not shown on the figure. February 2012, Puy de Dôme.

Dôme (Fig 5). Thus they are more polluted than the air masses arriving during Period 2. Sulphuric acid concentrations appear to be significantly lower than during Period 2, with an average value of 2.79×10^7 molec cm⁻³ (Fig. 4f).

ii. The role of sulphuric acid

Based on Fig. 4, Tables 1 and 3, we can first assert that H₂SO₄ is not the main driver of the nucleation process at the puy de Dôme, neither at the interface between the BL and the FT nor in the FT. Indeed, despite the fact that Period 2 is characterized by the highest sulphuric acid concentrations, no NPF events were detected during these days. It is worth to note that similar conclusions are obtained when using proxies for the sulphuric acid concentration that includes scaling factors from the literature, such as the ones proposed in Petäjä et al. (2009) or Mikkonen et al. (2011).

Also, there is no clear correlation between cluster concentrations and sulphuric acid, as illustrated by Fig. 6a. Especially, sulphuric acid concentrations obtained during Period 1 are on average 3.9 times lower than during Period 3, whereas median neutral cluster concentration is almost 10 times higher during nucleation hours of Period 1. This observation supports the analysis of Boulon et al. (2010, 2011) who reported that at high altitude stations such as the puy de Dôme and the Jungfraujoch, Switzerland, gaseous precursors other than sulphuric acid were also involved in the formation and early growth of the clusters into new particles.

iii. Influence of the condensation sink

The second important result highlighted by Tables 1-3 is that the occurrence of NPF does not seem to be limited by the condensation sink. In fact, NPF is triggered during Periods 1 and 3, which display CS values significantly higher compared to Period 2. This observation contradicts the previous result by Boulon et al. (2011) at the puy de Dôme for ionic clusters but supports the results reported at the Jungfraujoch station (Boulon et al., 2010). However, based on Fig. 6b, we observed that while cluster concentrations are not deeply impacted by the CS up to $\sim 7 \times 10^{-3}$ s⁻¹, they seem to decrease with an increasing CS above this threshold value, suggesting that high CS values do not inhibit the nucleation process but could limit the number of nucleated clusters.

In the present study it is likely that condensable compounds involved in the NPF process and condensation sink share the same origin. Gaseous precursors other than sulphuric acid could be oxidized volatile organic compounds, as suggested by several studies (Metzger et al., 2010; Paasonen et al., 2010; Wang and Wexler, 2013). This would explain the fact that during Period 2, which is characterized by dominant free tropospheric conditions and lowest condensation sinks, particle formation is not triggered because of a lack of other gaseous precursors. Thus, our observations suggest that particle formation occurs when the pool of gaseous precursors is supplied to the upper troposphere by inputs of more polluted air masses from the BL. Thus, it is likely that at the interface between the BL and the FT (Period 1), particle formation, and especially neutral pathways, are enhanced compared to Period 3 thanks to increased amount of gaseous precursors directly coming from the BL. Similar observations were reported by Neitola et al. (2011) at a high altitude Indian Himalayan site (2180m a.s.l.).

iv. A potential additional effect of temperature and relative humidity?

In the present study, the occurrence of nucleation and the concentration of nucleated clusters have been discussed so far in terms of sulfuric acid concentration and condensation sink only. However, temperature and relative humidity display significant variations in the course of the measurement period and were previously reported in the literature to have effect on the occurrence of nucleation and on the characteristics of the events (formation rates, cluster concentrations). In fact, low temperatures could favor nucleation, and could in particular explain, together with low CS, the occurrence of NPF in the FT and in the low stratosphere (Young et al., 2007). In contrast, the role of the RH appears to be more equivocal. Numerous observations suggest that nucleation could be favored at low RH (e.g.: Birmili et al., 2003) and both the cluster formation rates (Sihto et al., 2006) and the concentration of freshly formed particles (Jeong et al., 2004) were already reported to be anticorrelated with RH. Nonetheless, NPF events were observed in the vicinity of clouds, where RH often exceeds 90% (Clarke et al., 1998). In a more recent study based on model simulations, Hamed et al. (2011) suggest that high RH impact the amount of solar radiation, and thus the source of condensable species, rather than the sink term.

Thus, it is likely that at the puy de Dôme, the very low temperatures measured during Period 1 (average -14.24 °C) could explain, at least partly, the occurrence of nucleation, and maybe the intensive formation of neutral clusters compared to Period 3. However, regarding previous observations from the literature, one could have expected less intense NPF events since high RH were simultaneously recorded during Period 1 (90.8%). The opposite trend is observed for the second NPF period, Period 3, which displays increased temperatures (4.96 °C) and decreased RH (51.8 %) compared to Period 1. During Period 2, RH is further decreased (29.3 %) and temperatures remain low (-1.40 °C), but despite these conditions, which should, on a first approach, be favorable to nucleation, no event is detected.

The previous observations suggest that atmospheric parameters, including temperature, RH, but also sources and sinks, cannot be considered separately. This might be explained by the fact that their effects combine with each other, but the amount of data used in the present study seems to be too small to analyze such combinations or to disentangle the effects of all parameters unambiguously.

II.4. Conclusion

We investigated the charged and neutral cluster concentrations (1 – 2.5 nm) during NPF events observed to occur at the interface between the BL and the FT and in the FT at the puy de Dôme station, during a period characterized by very low temperatures in Europe.

Clusters ions were always present and their concentrations did not exhibit any clear diurnal variation. On the contrary, on event days, the total cluster concentrations clearly peaked between 10:30 and 14:00 (UTC), with on average higher concentrations during Period 1 (station at the interface between BL and FT) than during Period 3 (station in the FT). Total and charged formation rates at 1.5 nm ($J_{1.5}^{tot}$ and $J_{1.5}^{\pm}$ respectively) were derived from PSM and NAIS respectively. The formation rate of positive clusters was higher than the one of

negative clusters, especially during Period 3. $J_{1.5}^{tot}$ significantly exceeded $J_{1.5}^{\pm}$, particularly during Period 1, suggesting that neutral clusters were clearly driving the first steps of the NPF process at the puy de Dôme in the FT, and even more at the interface between the BL and the FT.

When investigating the atmospheric conditions promoting nucleation during the studied period, we found that sulphuric acid was not the main specy driving the nucleation and early growth process since there was no clear link between sulphuric acid and the cluster concentrations, nor between sulphuric acid and the occurrence of NPF. The increasing growth rate of clusters with size support the observation of sulphuric acid not being the only contributor to early particle growth. At last, NPF events were detected when the highest condensation sinks were obtained, during Period 1 when the station was at the interface between the BL and the FT, suggesting that gaseous precursors other than sulphuric acid could share the same origin as the condensation sink. According to our observations, it is likely that in the upper troposphere, particle formation would be favoured when the amount of gaseous precursors available for nucleation and early growth is supplied by inputs of more polluted air masses. Temperature and RH might also influence the occurrence of nucleation but the studied dataset seems to be too small to distinguish between the effects of the different parameters.

Acknowledgement

Support was provided by AXA, Actris, ACI-AMS, the Academy of Finland Center of Excellence program (project no. 1118615), ERC-Advanced "ATMNUCLE" grant no. 227463), CRAICC and the Nordic Center of Excellence CRAICC.

III. **Annexe 3: “Frequent nucleation events at the high altitude station of Chacaltaya (5240 m a.s.l.), Bolivia (publié dans la revue *Atmospheric Environment* en 2015)**

C. Rose¹, K. Sellegri¹, F. Velarde², I. Moreno², M. Ramonet³, K. Weinhold⁴, R. Krejci⁵, M. Andrade², A. Wiedensohler⁴, and P. Laj⁶

[1]{Laboratoire de Météorologie Physique CNRS UMR6016, Observatoire de Physique du Globe de Clermont-Ferrand, Université Blaise Pascal, France}

[2]{University of Mayor de San Andres, UMSA-LAP, Laboratory of Atmospheric Physics, Campus Cota Cota calle 27, Endificio FCPN piso 3, 4680, La Paz, Bolivia}

[3] {Laboratoire des Sciences du Climat et de l’Environnement, UMR Commissariat à l’Energie Atomique/CNRS 1592, Gif-sur-Yvette, France}

[4] {Leibniz Institute for Tropospheric Research, Permoserstr. 15, 04318 Leipzig, Germany}

[5] {Department of Applied Environmental Science (ITM), Atmospheric Science Unit, Stockholm University, S 10691 Stockholm, Sweden}

[6]{Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l’Environnement, CNRS UMR5183, Université Joseph Fourier Grenoble 1, Saint Martin d’Hères, France}

Keywords: aerosols, nucleation, high altitude

Abstract

While nucleation may represent one of the major processes responsible for the total aerosol number burden in the atmosphere, and especially at high altitude, new particle formation (NPF) events occurring in the upper part of the troposphere are poorly documented in the literature, particularly in the southern hemisphere. NPF events were detected and analysed at the highest measurement site in the world, Chacaltaya (5240 m a.s.l.), Bolivia between January 1 and December 31 2012, using a Neutral Aerosol and Ion Spectrometer (NAIS) that detects clusters down to 0.4 nm. NPF frequency at Chacaltaya is one of the highest reported so far (63.9%) and shows a clear seasonal dependency with maximum up to 100% during the dry season. This high seasonality of the NPF events frequency was found to be likely linked to the presence of clouds in the vicinity of the station during the wet season. Multiple NPF events are seen on almost 50% of event days and can reach up to 6 events per day, increasing the potential of nucleation to be the major contributor to the particle number concentrations in the upper troposphere. Ion-induced nucleation (IIN) was 14.8% on average, which is higher than the IIN fractions reported for boundary layer stations. The median formation rate of 2 nm particles computed for first position events is increased during the dry season ($1.90 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$) compared to the wet season ($1.02 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$), showing that events are more intense, on top of being more frequent during the dry season. On the contrary, particle growth rates (GRs) are on average enhanced during the

wet season, which could be explained by higher amount of biogenic volatile organic compounds transported from the Amazon rainforest. The NPF events frequency is clearly enhanced when air masses originate from the oceanic sector, with a frequency of occurrence close to 1. However, based on the particle GRs, we calculate that particles most likely nucleate after the oceanic air masses reach the land and are presumably not originating from the marine free troposphere. The high frequency of NPF events, the occurrence of multiple events per day, and the relatively high formation rates observed at Chacaltaya imply that nucleation and growth are likely to be the major mechanism feeding the upper atmosphere with aerosol particles in this part of the continent.

III.1. Introduction

New particle formation (NPF) is predicted by models to impact the total atmospheric aerosol particle concentration and to have an indirect effect on climate through cloud related radiative processes (Spracklen et al., 2008; Kerminen et al., 2012; Makkonen et al., 2012). In particular, the secondary aerosol formation processes that take place in the free troposphere (FT) would contribute to a large amount of the aerosol burden of the whole atmospheric column (Merikanto et al., 2009). However, observations of NPF events at high altitudes are still very scarce in the literature and insufficient to allow a reasonable evaluation of the nucleation and NPF processes accuracy in the models. Depending on the location, NPF events do have specificities in term of intensity and space scales (Kulmala et al., 2004b). Recently, measurements have shown indications that NPF took place with a high frequency at high altitudes (Venzac et al., 2008), and may even be promoted at high altitudes (Crume rolle et al., 2010; Boulon et al., 2011). These observations may be explained by the fact that at high altitudes, the condensational sink represented by pre-existing particles is lower than in the surface atmospheric layers, while photochemical activity may be enhanced by a larger radiation availability. Another factor may be higher turbulence mixing between the boundary layer (BL) and the FT, provoking enhanced nucleation and growth processes at the interface between the two atmospheric layers (Hamburger et al., 2011). At last, the presence of a higher concentration of ions may favour ion-induced nucleation processes at high altitudes (Yu and Turco, 2000).

The Chacaltaya station (CHC) is the highest in the world (5240 m a.s.l.) for in situ aerosol observations, located southeast of the Amazon basin, which includes a large fraction of the world's rainforest. Even if deforestation does occur, this part of the earth is of high interest, in particular in the problematic of global climate change, since it is still a significant CO₂ sink (Davidson and Artaxo, 2004). The region is characterized by low background particle concentrations (Rissler et al., 2004) that are considerably increased during the intensive biomass burning periods during dry season. These biomass burning particles may affect cloud properties and precipitation patterns (Andreae et al., 2004).

In this investigation we analyse observations of NPF events at the station of CHC, for the time period January 1 to December 31 2012.

III.2. Measurements

III.2.a. Observation site and instruments



Fig. 1. The measurement station and its surroundings.

Measurements were conducted at the Chacaltaya GAW station in Bolivia ($16^{\circ}21.014'$ S, $68^{\circ}07.886'$ W). The station is located in a range of the Bolivian Andes, at the summit of Mount Chacaltaya (5240 m a.s.l.) which is facing high peaks at its North and East and open horizon in the other directions, and can be reached by a little stony road (Fig. 1). Due to its location, the station provides measurements which can characterize the tropical FT as well as the BL air originating from La Paz, the nearest city, and its surroundings. La Paz, with more than 2 million inhabitants, is located approximately 30 km South of Mount Chacaltaya. The climatological seasons in the region exhibit tropical characteristics, with a rainy season from November to April and a dry season from May to October. September is characterized by widespread intensive biomass burning in South America.

Neutral and charged cluster size distributions were measured with a NAIS (Airel Ltd., Mirme and Mirme, 2013) which allows ion detection in the mobility range $0.0013\text{--}3.2\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$, corresponding to mobility diameter, i.e. Millikan diameter, $0.8\text{--}42\text{ nm}$ (Mäkelä et al., 1996). The instrument is further described in the supplementary information. At CHC, the NAIS is measuring outdoors atmospheric air using an individual non-heated short inlet.

Routine meteorological parameters such as temperature, relative humidity (RH), global radiation, wind speed and direction are continuously monitored at the station. The aerosol particle number size distribution was measured using a mobility particle size spectrometer Type TROPOS-SMPS (Wiedensohler et al., 2012) operated behind a Whole Air Inlet equipped with an automatic dryer (more details in the supplementary information). The particle size of the SMPS covers the range from 10 to 650 nm with a time resolution of 5 minutes.

III.2.b. Data analysis

i. New particle formation event classification

The classification of event days was performed visually, using the contour plot of the positive and negative ion size distributions of the NAIS. Days were first separated into three groups: event, non-event and undefined days. Then, detected events were further classified into different classes (Ia, Ib, II and bump) according to the classification by Yli-Juuti et al. (2009) based on previous work by Hirsikko et al. (2007a) and Vana et al. (2008). This classification depends on the event applicability to growth and formation rates analysis and

is presented in the supplementary information. In the following, in order to lighten the notation in the discussion, the distinction between nucleation and NPF event will be left out, so that all the events will be referred as NPF events.

ii. Particle formation and growth rates

Particle formation and growth rates (GR) are key entities to describe NPF events. The early growth of particles in the NPF process is usually described using three diameter ranges (1.5–3 nm, 3–7 nm and 7–20 nm) reported to be representative of the different particle growth steps (Hirsikko et al., 2005). In the present study, GRs were calculated from the NAIS ion size distribution using the “maximum concentration” method originating from Hirsikko et al. (2005) and further described in the supplementary information. Ion GRs are considered representative of the total cluster and particle population GRs, as they were found to be similar in previous studies (Yli-Juuti et al., 2011).

Using the GR calculated in the size range 1.5–3 nm, referred as $GR_{1.5-3}$, the charged and total particle formation rate at 2 nm (J_2) is calculated from NAIS data according to Kulmala et al. (2007). The growth of the dry particle size distribution to larger sizes at ambient relative humidities is taken into account in the sink calculations.

III.3. Results and discussion

III.3.a. Nucleation and NPF event characteristics and statistics

During the measurement period January 1 to December 31 2012, 362 days of data were analyzed and classified into event, non-event and undefined days. Only 5.5% (20 days) of the data were considered as undefined, and 29.8% (108 days) of the days were reported as non-event days, leading to an annual NPF event frequency of 63.9% at CHC in 2012. This frequency of nucleation is one of the highest reported so far, with the exception of the south African savannah, where it was reported to occur 83% of the time (Vakkari et al., 2011). Compared to frequencies reported by Manninen et al. (2010) for 12 European sites, including both altitude and BL stations, the NPF event frequency observed at CHC is the highest. In particular, the frequency of nucleation events in CHC is 2.7 and 3.6 times more frequent than at the puy de Dôme (PDD, 1465m a.s.l), France (Rose et al., 2013) and at Jungfraujoch (JFJ, 3580m a.s.l), Switzerland (Boulon et al., 2010), respectively.

Another specific feature of the NPF events detected at Chacaltaya is the frequent occurrence of multiple events within a day. In the quasi totality of NPF event observations reported in the literature, only one is detected per day. This is due to the fact that the condensational sink due to the high number of particles produced by nucleation increases during their growth, and prevent the occurrence of another NPF event following the first one. At CHC, we hypothesis that the increase of production of condensable species responsible for the formation of new particles is faster than the increase of the condensational sink due to previous NPF events. Another explanation might also be a spatial inhomogeneity of the air masses reaching the site for some of the multiple NPF events. Over the 234 days on which NPF was detected, 109 days displayed multiple events. During some of these days, it was possible to detect up to 6 events but for most of the days the number of events did not exceed 3. Multiple event days can be characterized by two main patterns

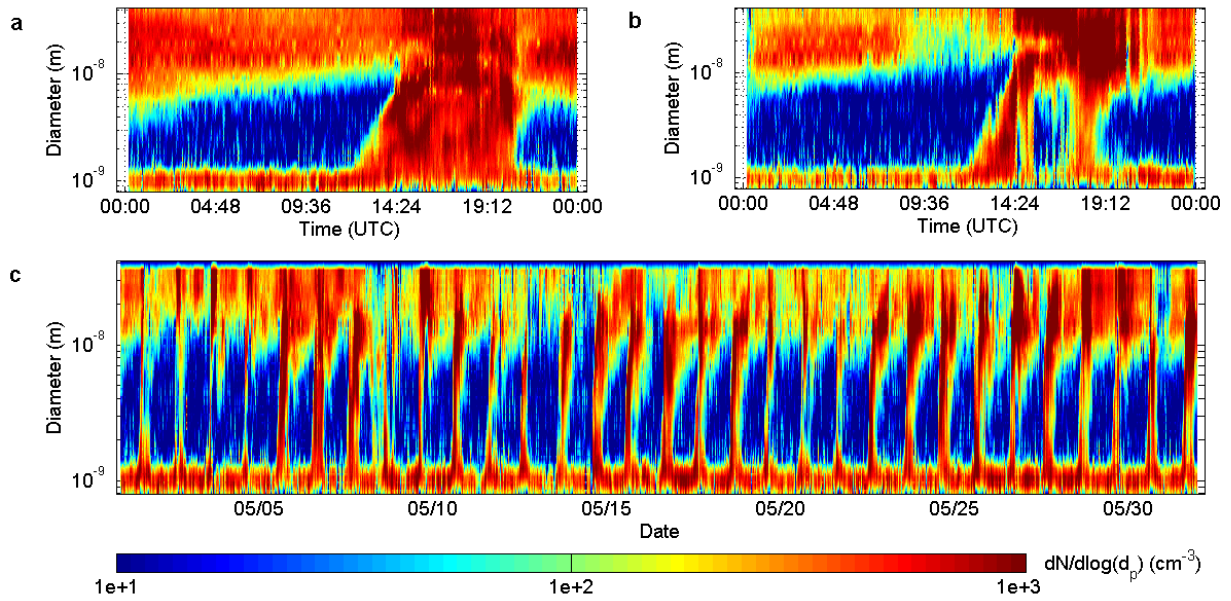


Fig. 2. Example of multiple event days with a) consecutive events on the 06th May 2012 and b) separated events on the 22nd March 2012. Exceptional 100% nucleation frequency in May 2012 is shown on plot c).

illustrated on examples shown in Fig. 2. In the first case (Fig. 2.a), nucleation events occur immediately one after each other, which does not ease further analysis of the successive events separately. On the contrary, in case of Fig. 2.b, successive nucleation and growth events are well separated, allowing a full analysis of each formation rate and complete growth. The beginning of the first nucleation event (that includes the first event of multiple event days and also single event days) is typically detected within the time period 13:20 – 15:40 UTC (local time +4h), with no seasonal dependency. On some single event days, nucleation is observed later in the day, occurring as late as 21:40 UTC. However, a time of occurrence of NPF event outside the 13:20-15:40 period is very rare (less than 4% of the time).

Other observations of multiple day-time NPF events have already been reported in the literature in the Australian Eucalypt forest (Suni et al., 2008) and in a subarctic wetland-forest mosaic (Svenningsson et al., 2008). Very recently, multiple day-time NPF events were reported to occur also at high altitude sites of South Africa, at Botsalano (1400m a.s.l.) and Marikana (1170m a.s.l.), but with average frequencies of 9 and 19.3% of the total number of NPF event days, respectively (Hirsikko et al. 2013).

Figure 3 presents the seasonal variation of the NPF event frequency for different numbers of events detected within a day. Considering all NPF event days, it is very clear that NPF is favoured during the period from May to October, which corresponds to the dry season. During this period, nucleation occurred on 84.6% of the days, with a noticeable maximum of 100% in May, including almost 80% of multiple event days (Fig. 2.c). The atmospheric parameters that might drive this annual variation of the nucleation frequency are discussed in Section 3.3 (III.3.c). Single and multiple NPF event days frequencies do not show quite the same seasonal variations. The multiple NPF event days are most frequently observed at the very beginning of the dry season, and this is particularly true for triple NPF event days, while single NPF event days are more evenly distributed over the dry season. NPF events were further segregated according to the classification by Yli-Juuti et al. (2009),

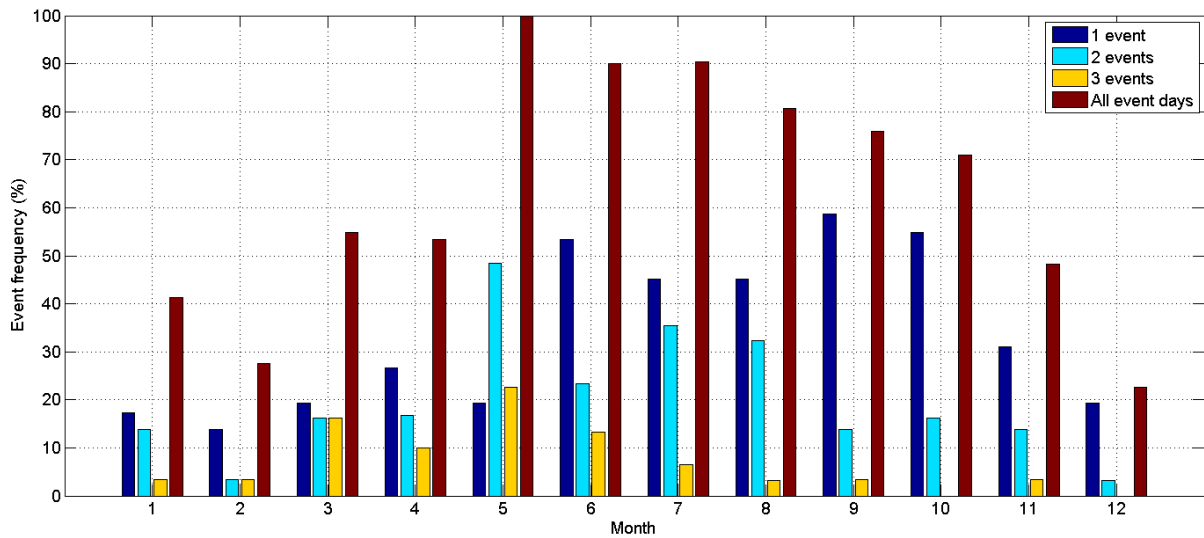


Fig. 3. Frequency of nucleation and/or NPF event days according to the observed number of event within a day. January -December 2012, Chacaltaya.

based on previous work by (Hirsikko et al., 2007a). Fig. 4 shows the annual variation of the event classification for single event days and the first event of multiple event days. The occurrence of clear nucleation and growth events, corresponding to Ia and Ib type events, exhibits the same trend as the frequency of NPF events shown in Fig. 3. This observation suggests that during the dry season, not only the nucleation but also the growth of new particles is more likely observed compared to the wet season. Between May and July, nucleation and growth events are observed on more than 70% of the days, which is close to the annual frequency of nucleation and growth events observed in Botsalano (Vakkari et al., 2011). The high contribution of bump-type events during the wet season indicates that, even when favourable conditions for nucleation occur during this season, early growth is often interrupted before the newly formed particles can grow into larger sizes.

Table 1. Type of event according to the event position within a day. The total number of events observed at each position is given in the brackets.

	Event 1	Event 2	Event 3
	(234)	(106)	(35)
Ia (%)	43.48	19.81	11.43
Ib (%)	11.3	16.04	2.86
II (%)	22.17	49.06	65.71
Bump (%)	23.04	15.09	20.00

Comparing the type of successive events within a day, it appears that clear particle growth, i.e. Ia and Ib events, is observed for almost 55% of the first position events, and this fraction decreases to 36% and 14% for events observed in second and third position, respectively (Table 1). This observation suggests that continuous growth of particle towards the 1.5-20 nm size range might become more complicated when successive events are detected. This might be partly explained by increased condensation and coagulation sinks caused by growing particles originating from previous events.

III.3.b. Particle formation and growth rates

i. Charged and total particle formation rates

The seasonal variation of the 2 nm cluster formation rate (J_2) is presented on Fig. 5 for single NPF event days and the first event of multiple event days, separately for total particles and ions. J_2 does not show a clear seasonal variation but exhibits slightly higher values during the dry season compared to the wet season (see Table S1 in the supplementary information). The values of J_2 show a large variability, ranging over almost two orders of magnitude (from 0.25 to 13.63 $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ with an annual median of 1.65 $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$). During the dry season, the median J_2 is increased to 1.90 $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$, compared to 1.02 $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ during the wet season. Hence, during the dry season, events are considerably more frequent and also more intense. The annual variation of the charged particle formation rates at 2 nm is more pronounced than the annual variation of J_2 , with higher median values between May and August than during the rest of the year (up to 0.27 $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ for negative ions in July). However, peaks are also detected during the wet season in January and November, which make the median charged formation rates of the wet and the dry season very similar (Table S1 b. and c.). One should note that maxima obtained during the wet season might be statistically less relevant since the number of events detected during these three months is reduced. When comparing the two polarities, we find that the annual median formation rate of negative ions (0.16 $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$) is slightly higher than the formation rate of positive ions (0.12

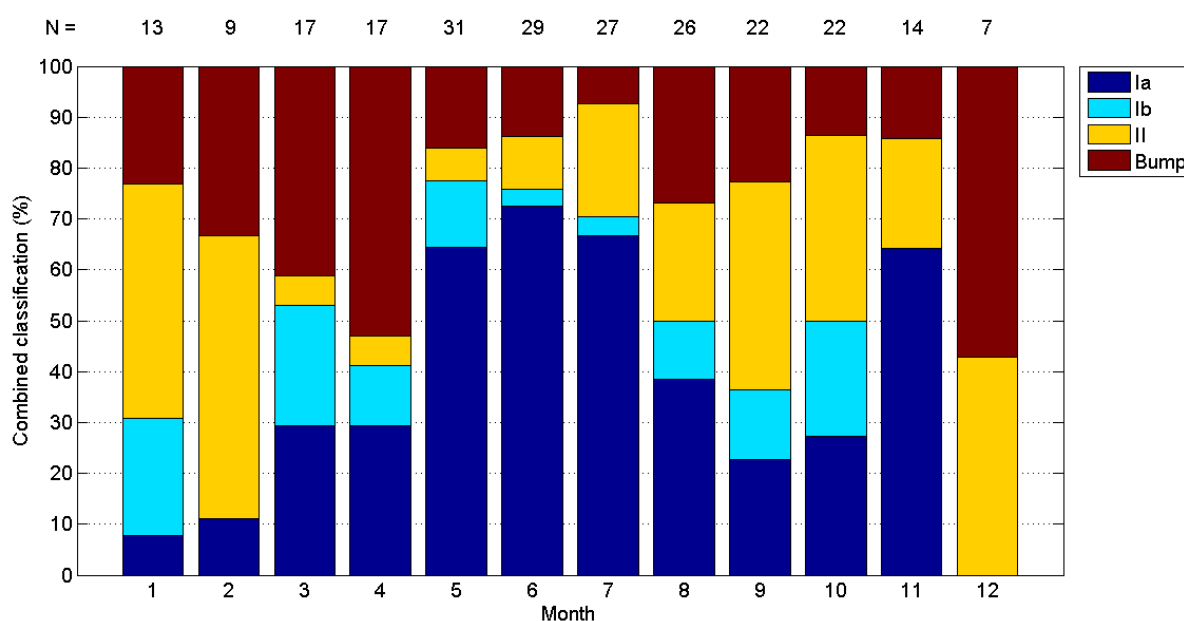


Fig. 4. Annual variation of the NPF event classification. Total number of events detected for each month is given above the plot. January – December 2012, Chacaltaya.

$\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$). Such an observation was previously reported for several locations (e.g. Manninen et al., 2010) and it was suggested to be linked to the negative charge preference on nanometer particles often found during NPF events (Wilhelm et al., 2004; Laakso et al., 2007; Enghoff and Svensmark, 2008). Formations rates computed in CHC show values that are comparable to those obtained at other altitude stations (Boulon et al., 2010; 2011).

The median annual Ion Induced Nucleation (IIN) contribution at CHC is 14.8%, being on average lower during the dry season (13.9%) compared to the wet season (18.7%). These values are higher than the IIN fractions reported for BL stations, which rarely exceed 10% (Manninen et al., 2010), but lie in the range of values typically reported for high altitude stations. At the JFJ station, IIN fractions of 21.8% and 27% were reported in the studies by Boulon et al. (2010) and Manninen et al. (2010), respectively. At the PDD, the IIN fraction is lower, $12.5 \pm 2.0\%$ (Boulon et al., 2011), and at Hohenpeissenberg (980 m a.s.l.), Germany, the contribution of the charged pathways to NPF is even lower, being on average 5.5% (Manninen et al., 2010). These observations would supports the fact that charged nucleation pathways are promoted at higher altitudes compared to low altitudes. Considering only the three European sites, the IIN fraction is likely to increase with altitude. However, when taking into account measurements from CHC, the correlation between IIN fraction and altitude is not so clear. This observation suggests that characteristics of the measurement sites, other than altitude, may influence the contribution of ions to the formation of new particles.

ii. Particle growth rate analysis

Figure 6 presents the annual variation of the particle GRs in the three size ranges 1.5-3 nm, 3-7nm and 7-20nm for single and first position events. GRs are on average increased during the wet season, especially for the largest particles which display a median GR multiplied by 1.7 compared to the dry season. This might be explained by air masses enriched in biogenic organic compounds coming from the Amazon basin during the wet

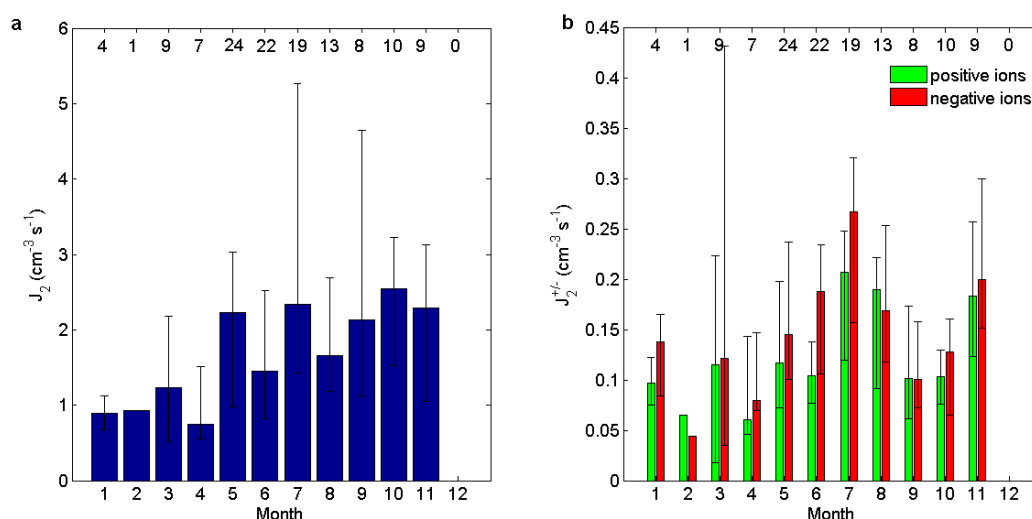


Fig. 5. Median formation rate of a) total and b) charged 2 nm particles. Statistics concern single NPF event days and the first event observed during multiple event days. Lower and upper limits of the error bars stand for the 1st and 3rd quartile, respectively. Number of events included in the analysis is indicated for each month. January – December 2012, Chacaltaya.

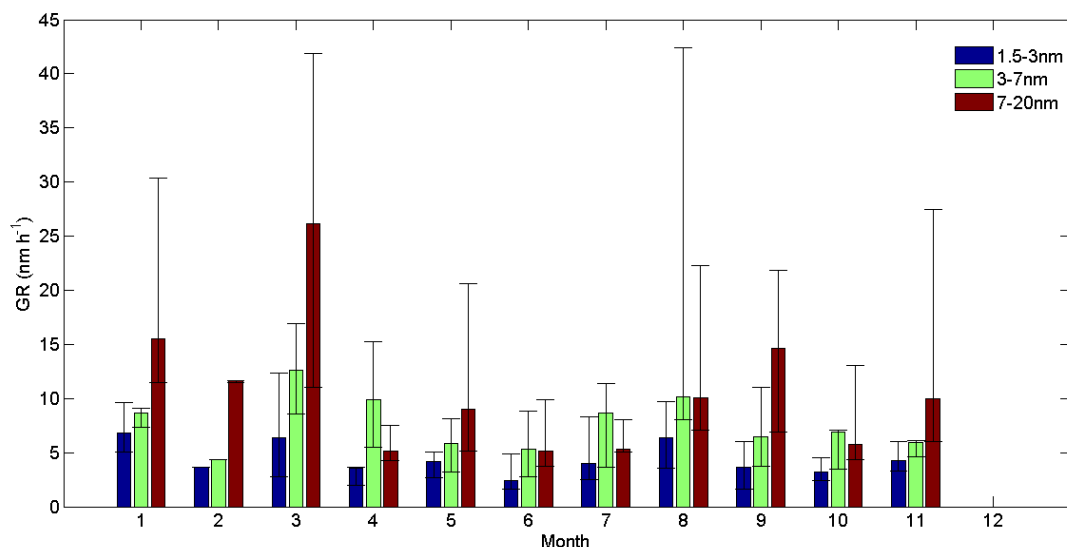


Fig. 6. Annual variation of the median particle growth rate. Statistics concern single NPF event days and the first event observed during multiple event days. Lower and upper limits of the error bars stand for the 1st and 3rd quartile, respectively. January – December 2012, Chacaltaya.

season (see Sect. 3.3.3, III.3.c.iii). One should note that maximum GRs do not coincide with maximum NPF frequencies (Fig. 3). This observation was previously reported by Yli-Juuti et al. (2011) in Hyytiälä, Finland, and suggests that the processes and/or the vapours that are limiting the initial steps of the particle formation are different from those which determine the growth and the survival of the newly formed particles. Based on Table S1 and Fig. 6, GR is on average increasing as a function of size over the whole year. Although it is an indirect method, the measurement of the GRs at lowest size ranges of the particle number size distribution is actually one of the rare indicators of the quantity of the condensable gases contributing to the early growth of the newly formed clusters. As the new clusters need to grow faster than they are captured by preexisting particles by coagulation processes, their GR is an important parameter that determines their survival in the atmosphere. The annual median values of the GR are 3.64, 6.86 and 7.62 nm h⁻¹ in the size range 1.5-3 nm, 3-7 nm and 7-20 nm, respectively.

A review of GR values obtained at different measurement sites located in various environments was recently proposed by Yli-Juuti et al. (2011). Considering the 19 GR values reported in the Yli-Juuti study for the three size classes, mean GR values are 3.49±1.68, 4.71±1.51 and 6.66±3.41 nm h⁻¹ in the size range 1.5-3 nm, 3-7 nm and 7-20 nm respectively. Even if the comparison between values calculated for different conditions of pressure and temperature might be considered with caution, it seems that GR values obtained at CHC are in the typical range of GRs reported in the literature. Especially, GRs from CHC are comparable with GRs computed for other mountain sites (Venzac et al., 2008; Boulon et al., 2010; Boulon et al., 2011).

When comparing values obtained for single and first position events with those of second position events, it seems that GRs are on average higher for second position events.

This is clear for 1.5-3 nm particles during the wet season with median GR increased from 3.62 nm h⁻¹ for single and first position events to 6.51 nm h⁻¹ for second position events. Thus, according to the previous results and to the event classification discussed in Section 3.1 (III.3.a), it is likely that particle growth is less often observed for second and following events, but when continuous growth is observed it is on average faster compared to first position events. In that case, it seems that the amount of condensable species involved in the particle growth is increased between the first and the second event. It is likely that this extra input of condensing vapours not only permits to overcome the increased condensation sink (CS) that might be caused by the first event but also allows faster growth compared to the first event.

The evolution of the gaseous source rate during NPF events can be obtained from GR values according to Dal Maso et al. (2002). Based on Table 2, the condensable gases source rate is increasing when particle grow larger, hence it is increasing with time in the course of a day. Also, source rates calculated during second position events are increased compared to first position and single events, confirming the hypothesis that at CHC, the increase of the source of condensable gases is exceptionally fast compared to other sites. Median gaseous source rates at CHC are spreading over one order of magnitude, being in the range $1.48 \times 10^3 - 1.43 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$. When comparing the different days, it seems that there is no correlation between the vapour source rate and the radiation measured at the station. Within each individual day, the maximum of the source rate is on average obtained around 15:30 UTC, which is one hour earlier than the maximum of sun light. Vapour source rates obtained at CHC are slightly higher than those reported by Boulon et al. (2010) for the JFJ ($5.12 \pm 3.8 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$) but remain at least one order of magnitude below the values obtained in the boreal forest or in coastal environment ($1.1 - 52 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$, Dal Maso et al., 2002). One could have expected higher source rates at CHC since the station is located in the vicinity of the Amazon basin, which houses important sources of biogenic organic compounds, such as isoprene and terpenes (Jacob and Wofsy, 1988; Zimmerman et al., 1988). However, during the dry season, which is characterized by higher NPF frequency compared to the wet season, air masses coming from the Amazon basin only represent 6.1% of total air masses reaching the station (see Sect. 3.3.3, III.3.c.iii).

III.3.c. Atmospheric parameters: influence on NPF

In this section, we are discussing the different parameters that may affect the observed seasonal variation of the NPF event frequency and formation and growth rates.

i. Cloud effect

Cloudy conditions were previously shown to inhibit the formation of new particles, by scavenging newly formed clusters (Venzac et al. 2007). They might also decrease photochemical processes at the origin of the formation of condensable species contributing to the growth of clusters to stable particles. The relative humidity measured at the station was used as a proxy to detect the presence of a cloud, and we assumed that a cloud reached the station when RH values exceeded 95%, as suggested by Schmeissner et al. (2011) for the high altitude site of Pico Espejo (4765 m), Venezuela.

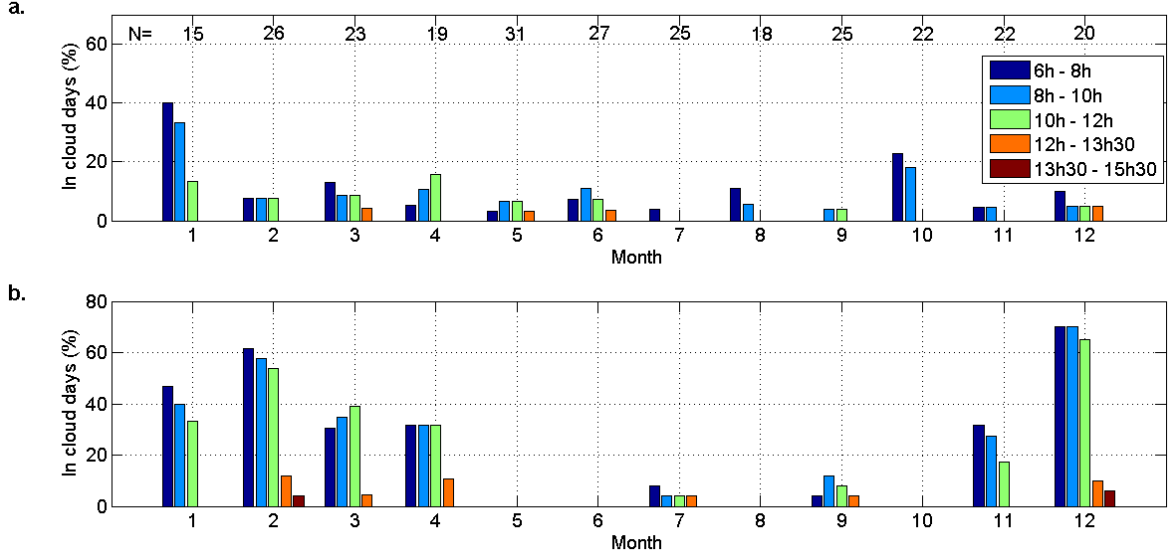


Fig.7. Annual variation of the fraction of a) event and b) non-event in-cloud days during different time periods of the day. Number of total days available for the statistics for each month is given at the top of panel a). January – December 2012, Chacaltaya.

Table 2. Statistical source rates calculated from GRs values for single and first position events and for second position events separately. January –December 2012, Chacaltaya.

		Source rate ($\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$)		
<i>GR</i> used in the source rate calculation		Median	25 th perc.	75 th perc.
Event 1	GR_{1-3}	1.48×10^3	0.57×10^3	3.30×10^3
	GR_{3-7}	0.45×10^4	0.25×10^4	1.05×10^4
	GR_{7-20}	1.31×10^4	0.59×10^4	3.22×10^4
Event 2	GR_{1-3}	1.57×10^3	0.92×10^3	5.50×10^3
	GR_{3-7}	0.59×10^4	0.27×10^4	1.51×10^4
	GR_{7-20}	1.43×10^4	0.66×10^4	2.46×10^4

Figure 7 shows the annual variation of the fraction of in-cloud days, separately for different time periods of the day and for event (top panel) and non-event days (bottom panel). We first notice that clouds are very rare at the station during the hours of the onset of nucleation (13:30-15:30 UTC) and the hour that just precedes it (12:00-13:30 UTC). However, during the wet season, clouds are more frequently present at the station on non-event days during this time period compared to event days. Hence, the presence of clouds at the station could partially explain the less frequent occurrence of NPF during the wet season.

Concerning the other time periods, from 6:00 to 12:00 UTC, it is very clear that clouds are more likely detected at the station on non-event days compared to event days, with the exception of January. This indicates that clouds are also more often in proximity of the station during the wet season when no NPF event is detected.

We next investigate the possibility that cloud do not dissipate at the onset of nucleation, but raise above the station, thus obstructing the solar radiation. For that purpose, we calculated the theoretical radiation, i.e. the radiation that should be measured at the station under clear sky conditions; this calculation takes into account the date and the geographical coordinates of the site. The comparison of measured and theoretical radiations was then used to get information on the presence of clouds above the station. Figure 8 shows the annual variation of the ratio of measured and theoretical radiations during the time periods 12:00-13:30 and 13:30-15:30 UTC. Considering all days, the ratio is lower during the wet season compared to the dry season, and in the wet season it is further decreased on non-event days. Thus, it is likely that on non-event days, clouds detected at the station earlier in the day are moved above the station within a few hours (Fig. 7).

The previous observations suggest that during the wet season, the presence of clouds above the station also inhibits the nucleation process. Thus, it is likely that the absence of NPF is due to both the presence of clouds at the station and to limited photochemistry because of high altitude clouds.

Contrarily to CHC, at the high altitude NCO-Pyr station (5079 m a.s.l.), Nepal, the highest frequency of NPF (58% of the time) was detected during the wet season (Venzac et al., 2008). We can speculate that during the wet season, while clouds often form at the CHC station itself, to move later above the station and inhibit photochemistry, air masses are more frequently washed out by rain along their trajectory before they arrive at the NCO-Pyr station, were they mostly encounter clear skies.

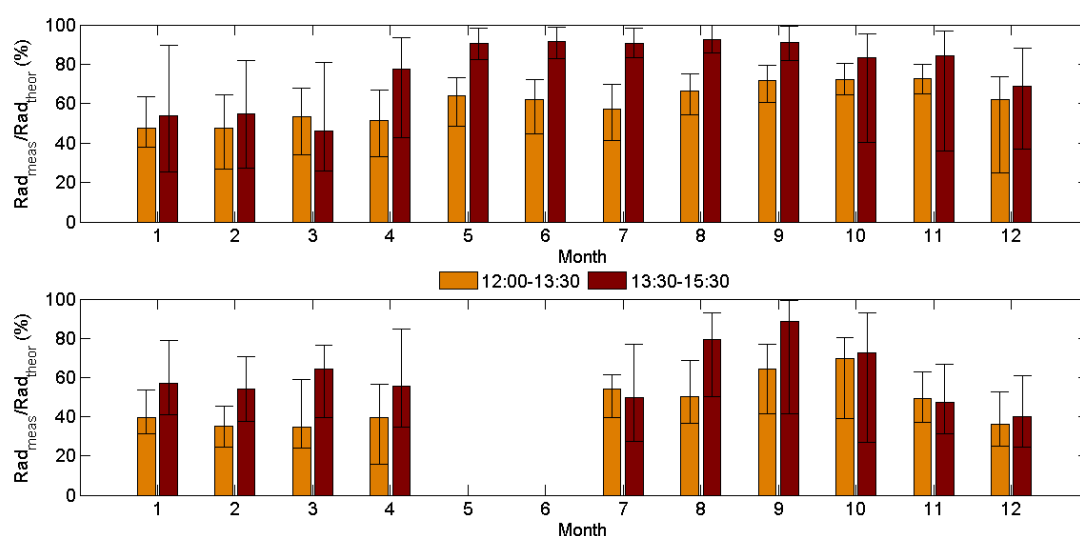


Fig.8. Annual variation of the ratio of measured and theoretical radiation on a) event and b) non-event days during different time periods of the day. Number of total days available for the statistics for each month is similar to Fig. 6. January – December 2012, Chacaltaya.

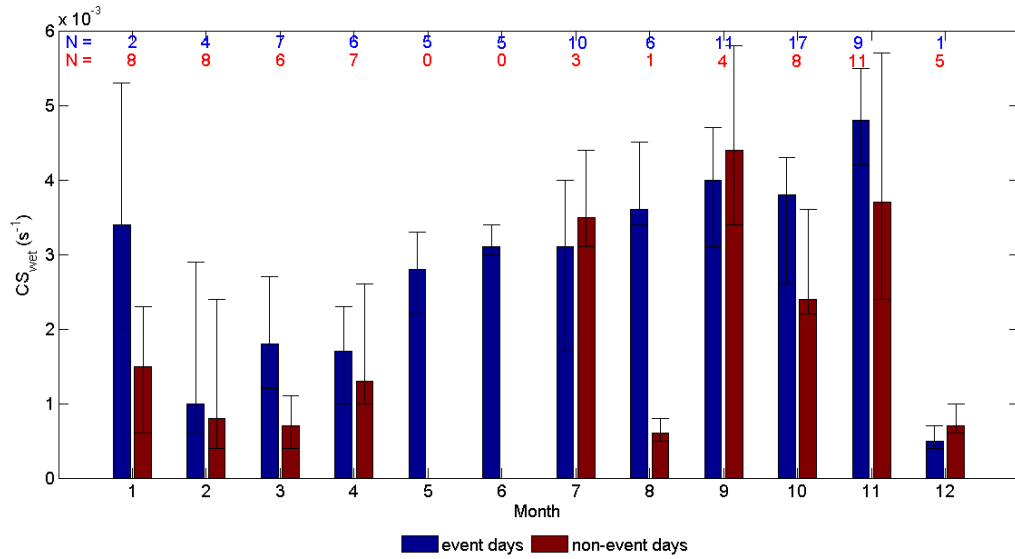


Fig. 9. Annual variation of the median condensation sink calculated daily during the time period 12:00-13:00 UTC separately for event and non-event days. Lower and upper limits of the error bars stand for the 1st and 3rd quartile, respectively. Number of days included in the statistics is given at the top of the figure for event (blue) and non-event (red) days. January – December 2012, Chacaltaya.

ii. Condensation sink

In addition to the presence of clouds, the seasonal variation of the NPF frequency might also be influenced by the presence of pre-existing particles, known to inhibit the NPF process by increasing the competition for available condensable gases. In order to study the correlation between the occurrence of NPF events and the CS, we analyzed the seasonal variation of the CS calculated from SMPS measurements and taking into account the effect of the hygroscopic growth of aerosol particles (see suppl. info.), which was previously reported to significantly increase the CS (Laakso et al., 2004). The yearly median of the CS_{wet} during the time period 12:00-13:00 UTC is $2.9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (25th perc.: -1.5 75th perc.: +1.2). When considering all days together during the time period 12:00-13:00, the CS_{wet} is on average higher during the dry season, $3.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (-1.0 +0.8) compared to the wet season, $2.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (-1.1 +1.6). The median CS_{wet} is also higher on event days, $3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (-1.3 +1.0), compared to non-event days, $2.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (-1.3 +1.3) (Fig. 9).

At the JFJ station, the CS was previously found to be positively correlated with the occurrence of NPF (Boulon et al., 2010). It was already suggested by the authors that in a condensable vapour limited environment, increases of CS were accompanied by condensable gases sources which triggered NPF events despite the high CS. In contrast, condensing vapours do not seem to be a limiting factor for NPF at the PDD station, which is at a lower altitude. As a consequence, at the PDD, the CS is found to be lower on event days compared to non-event days (Boulon et al., 2011). NPF formation at CHC has a more similar behaviour to JFJ than to the PDD, which might be linked to altitude, where photochemical processes are efficient sources of condensable gases during transport, when pre-existing particles continue to be diluted.

The previous observations are similar to the results obtained for the CS_{dry}. The main explanation for that is the fact that average GF are surprisingly very similar between the

seasons (for 100 nm particles, $GF \sim 1.01$ and 1.07 during the dry and wet periods, respectively); this indicates that the RH is not a large enough influence during the wet season to significantly increase the particle sink magnitude, so the effect of the hygroscopic growth on the CS is almost the same throughout the year. The weak variation of the GF in the Amazon basin was previously reported by Rissler et al. (2006).

We have shown so far that the nucleation frequency and the CS displayed similar annual variations. However, no clear correlation between GR_{1-3} and CS_{dry} , J_2 and CS_{dry} , J_2^+ and CS_{dry} nor J_2^- and CS_{dry} were found (-0.1 for GR_{1-3} , -0.12 for J_2 , -0.15 for J_2^+ and -0.11 for J_2^-). Hence, it is likely that inputs of gaseous precursors and inputs of pre-existing particles in more polluted air masses are not directly linked.

At the Jungfraujoch station, the CS was previously found to be positively correlated with the occurrence of NPF (Boulon et al., 2010). It was already suggested by the authors that in a condensable vapour limited environment, increases of CS was accompanied by condensable gases sources which triggered NPF events despite the high CS. In contrast, condensing vapours do not seem to be a limiting factor for NPF at the puy de Dôme station, which is at a lower altitude. As a consequence, at the PDD, the CS is found to be lower on event days compared to non-event days (Boulon et al., 2011). NPF formation at Chacaltaya has a more similar behavior to JFJ than to the PDD, which might be linked to altitude, where photochemical processes are efficient sources of condensable gases during transport, when pre-existing particles continue to be diluted.

iii. Air mass origin

In this section, we investigate if NPF events are promoted in specific air mass types, as the site is impacted by different sources. Air mass backtrajectories were calculated using the HYSPLIT transport and dispersion model (Draxler and Rolph, 2003). Three-day backtrajectories arriving at 12:00 UTC at the station were followed in one hour time step. Air masses were classified into Amazon rainforest, Oceanic and Continental types (sectors: $10^\circ - 130^\circ$, $130^\circ - 260^\circ$, $260^\circ - 10^\circ$) according to the maximum time spent in each sector. Air masses travelling mainly around the measurement site were considered as Local. In order to ease the reading and the comprehension of the discussion, these sectors are materialized on all figures showing backward trajectories.

Table 3. Origin of air masses reaching Chacaltaya. 8 days could not be analysed because of a lack of data to run the HYSPLIT model.

Air mass origin	Whole year	Dry season	Wet season
Amazon rainforest	15.4%	6.1%	24.9%
Oceanic	35.2%	55.3%	14.4%
Continental	30.2%	18.8%	41.8%
Local	19.3%	19.9%	18.6%

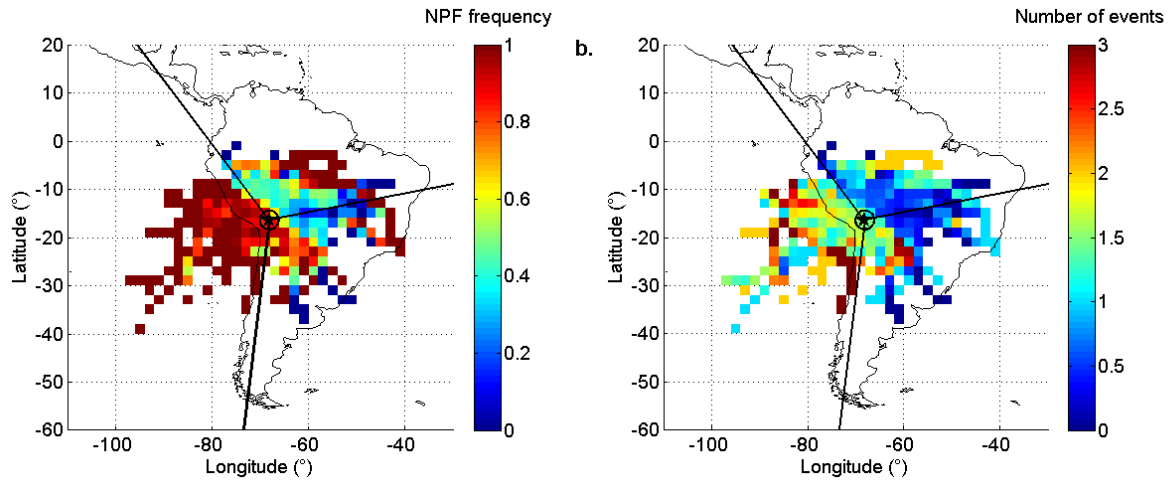


Fig. 10. a) NPF frequency and b) number of event days detected within a day with the air mass history. The star marks the location of the station and the black lines delimit the different sectors for the air mass origin (Continental, Amazon rainforest, Oceanic and Local). January – December 2012, Chacaltaya.

Table 3 gives an overview of the air mass origin according to the season, wet or dry. Considering the whole year, Oceanic and Continental air masses are dominant, each representing more than 30% of total air masses. During the dry season, the site is mainly under the influence of Oceanic air masses (55.3%), whereas during the wet season Continental air masses are most frequent (41.5%). Local air masses represent a stable fraction of 19% of total air masses. In contrast, Amazon rainforest air masses are very rare during the dry season (6.1%) but represent almost 25% of total air masses during the wet season.

Figure 10 represents the influence of the air mass history on the occurrence of NPF (Fig 10.a) and on the number of events detected within a day at CHC (Fig 10.b), calculated as described in the supplementary. Air masses circulating in Oceanic and Local sectors are the most favourable to the occurrence of NPF (frequency close to 1 event per day), and they also

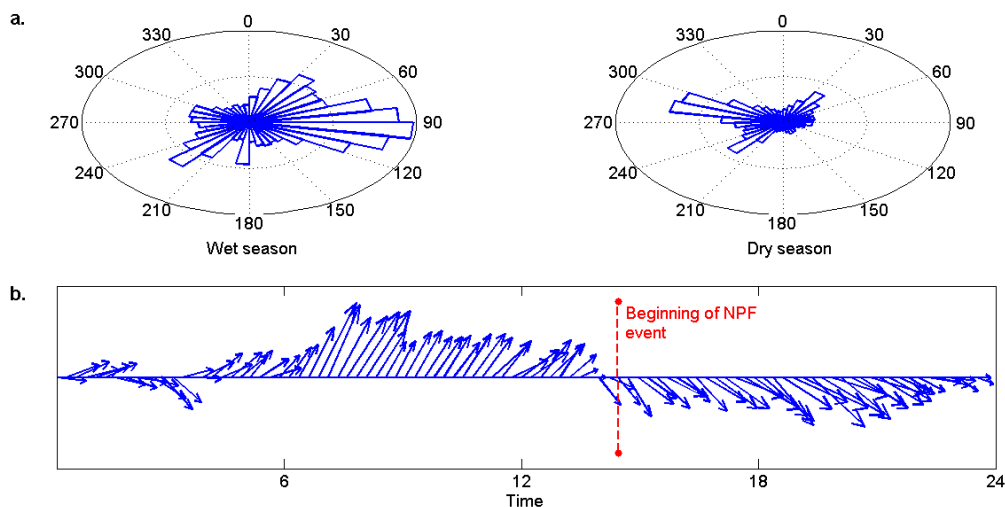


Fig. 11. a) Wind direction trends during the wet and dry seasons. b) Illustration of temporal wind direction changes to the Northwest and the simultaneous occurrence of NPF, 18th May 2012, Chacaltaya.

favour most multiple events (average > 1). Wind measurements conducted at the station confirm the previous observation (Fig. 11.a.). It is very clear that Northwestern winds are dominant during the dry season, when NPF events are most frequent, while Eastern winds are more frequently observed during the wet season. When focusing especially on event days, we observe that on 49 days out of the 93 days on which wind measurements are available, the wind is locally coming or changing to north-western direction (eg on Fig. 11.b.).

The very high nucleation frequency in oceanic air masses reported at the station altitude may indicate a potential source of new particles in the FT for the marine BL, as suggested a few years ago by Raes et al. (1997). In order to ascertain the geographical location where particles nucleate in Oceanic air masses before their detection at the station, we conducted an analysis based on the particles GRs. For most of the events, particle growth is visible up to 50 nm. However, the newly formed particles mix with a preexisting particle mode, which makes the determination of the GR above 20 nm unreliable. For that reason, the starting diameter allowing a clear monitoring of particle growth, and thus a reliable estimation of the nucleation area, was set to 20 nm. Consequently, we assume that the nucleation areas which are estimated in this study are the lower limit of the actual nucleation areas.

Particle concentrations were first fit with a normal distribution, giving the time at which 20 nm particles reached their maximum concentration. Then, using the three GR values computed for each event, and assuming the diameter of critical clusters to be ~ 1 nm, we calculated the time needed for the particles to grow from 1 to 20 nm, and thus the time at which critical clusters were initially formed. Finally, using backtrajectories computed with HYSPLIT, we determined the area where nucleation initiated before being detected at the station. Such analysis was performed on 64 NPF events, for which the three GRs were available. Figure 12 shows the area where nucleation and growth took place prior to their analysis at the CHC station. It is clear that the formation of 20 nm particles detected at the station initiates after oceanic air masses have reached the continent for all studied cases. We may hypothesize that clean air masses coming from the ocean, which are poor in pre-existing particles, are enriched with gaseous precursors that favour NPF when passing over the land. However, we do not exclude the fact that nucleation takes also place over the ocean, since a fraction of particles larger than 20 nm are obviously also originating from the nucleation mode.

In contrast, nucleation is less often triggered in air masses originating from the Continental sector and even less in air masses passing over the Amazon rainforest (average number of events < 1 event per day). The last observation might be explained by the fact that easterly winds coming from the Amazon region were reported to bring moisture to the CHC region (Falvey and Garreaud, 2005), which could inhibit the nucleation process. Indeed, in Amazon air masses we find that the ratio of measured and theoretical radiations is 0.42 ($-0.15 + 0.14$) and 0.60 ($-0.24 + 0.14$) during the time periods 12:00 – 13:30 and 13:30 – 15:30 UTC, respectively. This result suggests that clouds are often present above the station when the site is reached by Amazon air masses and would explain lower nucleation frequencies

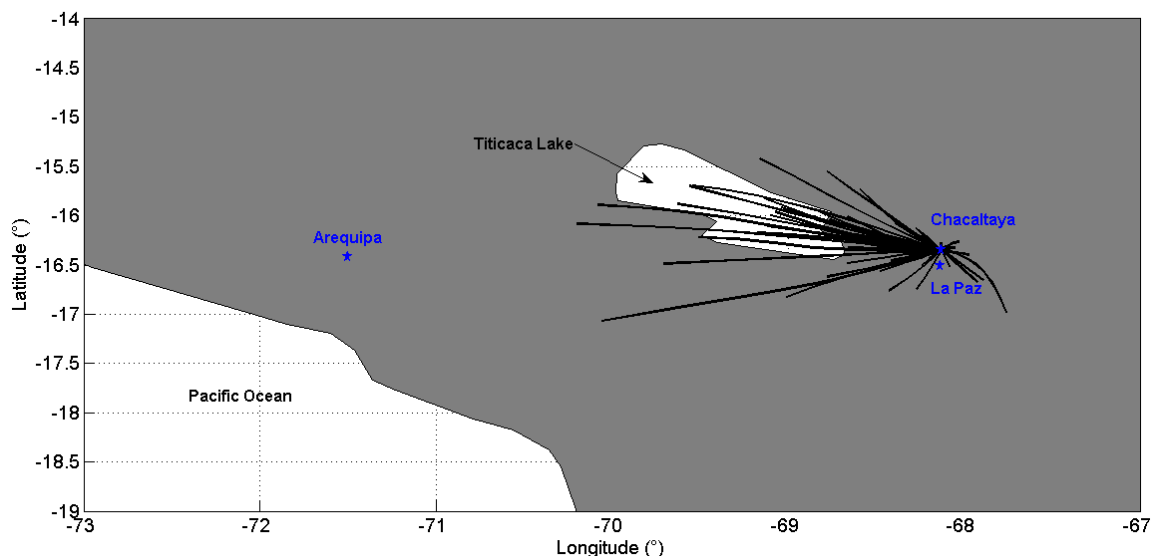


Fig. 12. Areas where particle nucleation initiates in Oceanic air masses before detection of 20 nm particles at the station. January – December 2012, Chacaltaya.

observed in the wet season, during which Amazon air masses represent 25% of total air masses. In contrast, the ratios are slightly higher in Oceanic air masses ($0.50 (-0.14 + 0.09)$ and $0.70 (-0.17 + 0.07)$), which are associated with higher nucleation frequencies.

Contrary to the number of events, the total particle formation rates at 2 nm are not geographically very contrasted with the exception of backtrajectories following the southern coastline where formation rates were found relatively high. Both positively and negatively charged formation rates show this feature, but they also show large values in air masses arriving from the Amazon basin and in southern oceanic air masses. (Fig. 13). The particle GRs in small size ranges do not show any clear trend that would be linked to air mass type. However, for 7-20 nm particles, we observe a clear enhancement of GR_{7-20} in Amazon rainforest and Continental air masses (Fig. 14).

The previous observations support the fact that the vapours involved in the different steps of the nucleation process could be from different origins. At CHC, it seems that air

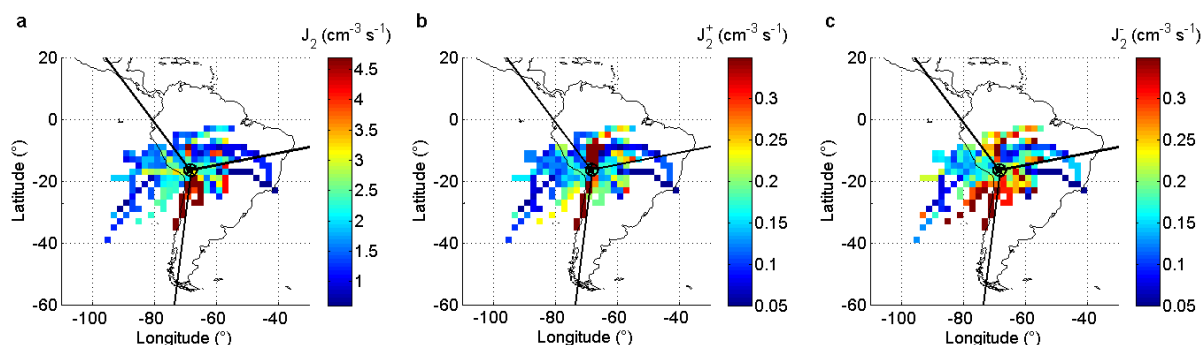


Fig. 13. Formation rate of 2 nm a) total particles, b) positively charged particles and c) negatively charged particles with the air mass history. The star marks the location of the station and the black lines delimit the different sectors for the air mass origin (Continental, Amazon rainforest, Oceanic and Local). January – December 2012, Chacaltaya.

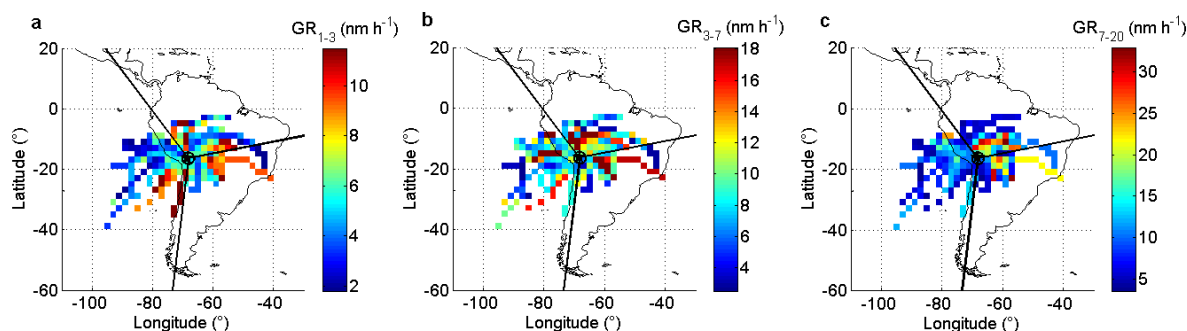


Fig. 14. Particle growth rate in the size ranges a) 1.5-3 nm, b) 3-7 nm and c) 7-20 nm with the air mass history. The star marks the location of the station and the black lines delimit the different sectors for the air mass origin (Continental, Amazon rainforest, Oceanic and Local). January – December 2012, Chacaltaya.

masses from Oceanic origin frequently favour the onset of nucleation, but with relatively weak formation and growth rates, except when originating from the southern part of the oceanic sector, along the coastal line where total and charged formation rates and early GRs are high. In continental air masses and in air masses originating from the Amazon basin, NPF are less frequent and less intense, but the largest particle GRs are higher than in other air mass sectors. The last observation might be explained by high biogenic sources housed in the rainforest, as well as in the Mato Grosso, which is a part of the rainforest being deforested located in the north of the Continental sector. Studies conducted in the Amazon rainforest have shown that large amount of isoprene and terpenes was emitted daily in the tropical forest (Jacob and Wofsy, 1988; Zimmerman et al., 1988) and aerosol measurements conducted in the northern part of the forest showed that the proportion of organic matter exceeded 90% in the Aitken mode (Pöschl et al., 2010). VOCs contributing to the new particle growth may be less sensitive to the presence of clouds than cluster particles are, and hence they would be less depleted during the wet season.

III.4. Conclusion

In the present work, we report the exceptionally high frequency of occurrence of NPF events at the highest station in the world, Chacaltaya (5240 m a.s.l.), located in Bolivia. We also observe that multiple NPF events are detected on almost 50% of event days, clearly increasing the potential for NPF process to drive the upper tropospheric total number concentration.

NPF characteristics show clear seasonal variations: the NPF frequency and the total particle formation rate at 2 nm, J_2 , are higher during the dry season compared to the wet season. These observations suggest that NPF events were more frequent but also more intense during the dry season. Also, particle growth up to 20 nm sizes was more frequent during the dry season but particle GRs were found to be higher during the wet season, especially for the particle size range 7-20 nm. When comparing successive events detected within a day, particle growth was less often observed for second and third events compared to first event, which might be explained by increasing CS caused by the first event. The yearly medians of the GRs increased with the particle size. On multiple event days, second position events displayed GRs on average increased compared to first events. These two last observations imply an increasing gaseous source rate in the course of the day.

We investigated the atmospheric parameters that might influence the occurrence of NPF at CHC. During the hours of the onset of nucleation, clouds were rarely detected at the station but were more often present above the station during the wet season, which might inhibit photochemical processes and explain lower nucleation frequencies compared to the dry season. The condensation sink, calculated from wet SMPS size distributions, was found to be higher during the dry season compared to the wet season, and even higher on event days compared to non-event days. This observation suggests that the CS did not inhibit the NPF at CHC, and that high CS are most probably accompanied by higher concentrations of condensable gases. The influence of air mass back trajectories was finally investigated. Both the occurrence of NPF and the number of events observed within a day were likely to be favoured in air masses that had travelled over the Pacific Ocean prior to reaching the site, even if most nucleation mode particles were found to nucleate over the land. The formation rates of 2 nm particles were on average increased in air masses following the South-eastern coast. Particle GR in the size range 7-20 nm was increased in Amazon rainforest and Continental air masses, which might be explained by a larger amount of species coming from the forest.

The frequent NPF events observed at high altitude coupled to forced convection due to the large topographic barrier is likely to impact the total aerosol number concentrations at climate relevant sizes in the upper troposphere. In a companion study, the fraction of particles produced by the NPF events reaching climate-relevant size, and in particular CCN sizes, will be investigated as a function of environmental factors.

III.5. *Supplementary information*

III.5.a. Measurements and method

i. The Neutral cluster and Air Ion Spectrometer (NAIS)

The NAIS has two identical Differential Mobility Analyzer (DMA) for the simultaneous measurement of positively and negatively charged particles. Each DMA is working with a sample flow rate of 30 L min⁻¹ and a sheath flow rate of 60 L min⁻¹ in order to reduce diffusion losses in the tubes and to ensure significant signal to noise ratio, even for low ion concentrations. The inner cylinder of each DMA is divided into four isolated rings which are assigned constant voltages during a measurement cycle. The outer cylinder displays 21 isolated rings connected to 21 electrometers. Naturally charged particles are moved in the DMA by a radial electric field, from the inner cylinder to the outer one. The current carried by the ions is further amplified and measured by the electrometers. For the detection of all particles, particles are first unipolarly charged by ion currents produced by a corona discharge and are then measured, following the process previously described. Such measurements were reported to furnish reliable concentrations for particles larger than ~2nm. Below this 2 nm limit, concentrations are uncertain because ions produced by the corona discharge influence the number concentrations (Asmi et al., 2009 ; Manninen et al., 2011). Each measurement cycle (2 min in ion mode and 2 min in total particle mode) is followed by an offset measurement (2 min) during which particles are charged by a unipolar corona charger and electrically removed.

Temperature and pressure are known to influence the particle (cluster) mobility. In particular, ions are more mobile at high altitude compared to sea level. At CHC, the annual average temperature and pressure are -1°C and 540 hPa, respectively. Thus, in the current study, both ions and particle diameters were calculated using the Stokes conversion (Mäkelä et al., 1996) under standard conditions of temperature and pressure, i.e. 273 K and 1013 hPa. These conditions are slightly different from the conditions suggested by Hirsikko et al. (2012) (and references therein), but correspond to the standard conditions used in the ACTRIS network.

Based on the intercomparison of air ion spectrometers conducted by Gagné et al. (2011), concentrations derived from NAIS measurements can vary from one instrument to the other by up to 10%, which can be assimilated to the uncertainty in the measurement. Comparison of particle concentrations derived from NAIS and SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer, see Section 2.2.2, III.5.a.ii) in their common size range (10-42 nm) at Chacaltaya shows good agreement between the two instruments. Ratios of NAIS to SMPS concentrations are 0.99 ± 1.66 and 1.00 ± 1.64 , when measurement from the positive and negative DMA of the NAIS, respectively. These factors, which are lower than the factors 2-3 reported by Gagné et al. (2011), suggest that the overestimation or the underestimation of the particle concentrations typically reported for NAIS measurements (Kulmala et al., 2012) are restrained in our case.

ii. The Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)

The aerosol particle number size distribution (10 – 650 nm) was measured using a mobility particle size spectrometer type TROPOS-SMPS (Wiedensohler et al., 2012) including a Condensation Particle Counter model TSI Inc. 3772. This mobility particle size spectrometer is operated behind a Whole Air Inlet (5 m high from the ground, flow rate 162 L min^{-1}) equipped with an automatic dryer, which activates for a $\text{RH} > 90\%$. The RH is further decreased below 40% in the system using a Nafion dryer. Uncertainties in the measurements can be assimilated to the $\pm 10\%$ uncertainty range between instruments and compared to the total particle number concentrations as reported by Wiedensohler et al. (2012). In absence of a strong nucleation mode, the particle number concentrations of the mobility particle size spectrometer and the condensation particle counter for total number concentrations should be within 10%.

III.5.b. Data analysis

i. New particle formation event classification

The NPF event classification originating from Hirsikko et al. (2007a) and further modified by Vana et al. (2008) and Yli-Juuti et al. (2009) encompasses four classes that are listed below, with the criteria associated to each class:

- Ia: continuous growth can be followed from smallest clusters ($\sim 0.8 \text{ nm}$ for ions, $\sim 2 \text{ nm}$ for all particles) to largest particles ($\geq 20 \text{ nm}$);

- Ib: these events are not as strong as Ia events and the particle growth may be interrupted in a certain size range, but growth and formation rates analysis remain possible.
- II: an event is clearly visible but the particle growth is not regular and the evolution of the shape of the number size distribution is so unclear that further analysis of the event characteristics is complex or impossible.
- Bump (also referred as “hump” in the literature): a burst of clusters is detected but it is not followed by a significant growth and particle formation process. Further analysis of the event characteristics is thus impossible.

ii. Particle formation and growth rates

In the present study, GRs were calculated from the NAIS ion size distribution using the “maximum concentration” method originating from Hirsikko et al. (2005). In this method, the time corresponding to the maximum concentration in each size class of the selected diameter range (1.5–3 nm, 3–7 nm or 7–20 nm) is first determined by fitting a normal distribution to the size class concentration; the growth rate of the corresponding diameter range is then obtained by a linear least square fit through the time values previously found.

Using the growth rate calculated in the size range 1.5–3 nm, referred as $GR_{1.5-3}$, the total particle formation rate at 2 nm J_2 is calculated from NAIS data according to Eq. (S1) from Kulmala et al. (2007):

$$J_2 = \frac{dN_{2-3}}{dt} + CoagS_2 \times N_{2-3} + \frac{1}{lnm} GR_{1.5-3} \times N_{2-3} \quad (S1)$$

where $CoagS_2$ represents the loss of 2 nm particles on larger pre-existing particles from the background size distribution. In the case of charged particles, Eq. (S1) is completed by two terms to take into account the loss of ions by recombination and the attachment of ions to neutral particles:

$$J_2^\pm = \frac{dN_{2-3}^\pm}{dt} + CoagS_2 \times N_{2-3}^\pm + \frac{1}{lnm} GR_{1.5-3} \times N_{2-3}^\pm + \alpha \times N_{2-3}^\pm N_{<3}^\mp - \beta \times N_{2-3}^\pm N_{<2}^\pm \quad (S2)$$

where N_{2-3}^\pm is the ion number concentration (positive or negative) in diameter range 2–3 nm and $N_{<y}^\pm$ is the ion concentration below y nm. α and β are the ion-ion recombination and the ion-neutral attachment coefficient, respectively, and were assumed to be equal to $1.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ and $0.01 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, respectively (Tammet and Kulmala, 2005).

In the present study, $CoagS_2$ was calculated using the NAIS size distribution, as the SMPS size distribution show a higher number of missing values in the course of the measurement period. We compared J_2 which was calculated using $CoagS_2$ derived from SMPS and NAIS measurements on 94 NPF events, and we found that J_2 was on average increased by a factor 1.40 ± 0.37 when using $CoagS_2$ derived from SMPS measurements. We

can thus consider that formation rate values reported in this study for 2 nm particles are the lower limits of the actual formation rates.

In order to investigate the role of ions in nucleation, we calculated the fraction of Ion Induced Nucleation (IIN) defined as follow:

$$IIN = \frac{J_2^+ + J_2^-}{J_2} \quad (S3)$$

iii. Parameterization of the hygroscopic growth of aerosol particles

In order to estimate the increase of the particle diameter caused by hygroscopic growth, we used a parameterization of the particle growth factor (GF) originating from Rissler et al. (2006) derived from measurements conducted in the Amazon basin. The parameterization is a one-parameter function derived from GF measurements conducted in the south-western part of the Amazon basin (Rondonia):

$$GF = \left[1 + A \left(\frac{RH/100}{1 - RH/100} \right) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (S4)$$

A is a dimensionless parameter which is parameterized as a function of particle dry size (d_p):

$$A(d_p) = B \cdot \log(d_p) + C \cdot d_p + D \quad (S5)$$

B , C and D are fitted parameters which depend on the season and are given in Rissler et al. (2006). Equations (S4) and (S5) are valid for RH between 30 and 90% and for the size range 35-440 nm. For diameters larger than 440 nm, the A value obtained at 440 nm was used; for particles smaller than 35 nm, GF was set to 1. Data points corresponding to RH out of the range 30-90% were excluded when considering hygroscopic properties of particles.

iv. Mapping the NPF event characteristics as a function of air mass origin and pathways

Air mass backtrajectories were calculated using the HYSPLIT transport and dispersion model (Draxler and Rolph, 2003). Three-day backtrajectories arriving at 12:00 UTC at the station were followed in one hour time step. In order to investigate the influence of air mass history on NPF occurrence and characteristics at CHC, the nearby region was divided into $2^\circ \times 2^\circ$ squares. For a given parameter X (eg: number of NPF events, J_2 , GRs) observed at CHC, we calculate the mean of X for all trajectories passing through each square, following the methodology first proposed by Vakkari et al., (2011) and later applied by Asmi et al., (2012). In the calculation of the mean value, the contribution of X values are weighted by the time the air mass spent in the square, and by the temporal distance to the observation site (50% for 72-hour backtrajectory points and linear increase to 100% for the end points closest to the station), in order to take into account dilution along the trajectories. Moreover, a minimum of three backtrajectories was required to calculate averages of X for a given square.

III.5.c. Results

Table S1. Statistical values of aerosol particles growth rate (GR) and formation rate (J_2) calculated on event days. January -December 2012, Chacaltaya.

a) Whole year

		Median	25 th perc.	75 th perc.	Min	Max
Event 1	GR_{1-3} (nm h ⁻¹)	3.64	2.46	6.58	1.06	2.74
	GR_{3-7} (nm h ⁻¹)	6.86	3.90	10.35	1.05	69.20
	GR_{7-20} (nm h ⁻¹)	7.62	4.94	14.92	1.93	56.04
	J_2^+ (cm ⁻³ s ⁻¹)	0.12	0.08	0.20	0.02	1.31
	J_2^- (cm ⁻³ s ⁻¹)	0.16	0.09	0.25	0.02	1.77
	J_2 (cm ⁻³ s ⁻¹)	1.65	0.93	2.94	0.25	13.63
	IIN (%)	14.8	10.7	21.4	5.45	75.7
Event 2	GR_{1-3} (nm h ⁻¹)	5.01	3.05	11.52	0.85	23.87
	GR_{3-7} (nm h ⁻¹)	8.65	4.17	11.76	1.07	21.57
	GR_{7-20} (nm h ⁻¹)	9.24	5.22	13.81	2.69	62.67
	J_2^+ (cm ⁻³ s ⁻¹)	0.13	0.07	0.21	0.02	1.30
	J_2^- (cm ⁻³ s ⁻¹)	0.14	0.07	0.25	0.02	1.18
	J_2 (cm ⁻³ s ⁻¹)	2.04	1.01	4.01	0.30	11.10
	IIN (%)	11.8	8.50	19.1	6.24	95.2

b) Dry season (May - October)

		Median	25 th perc.	75 th perc.	Min	Max
Event 1	GR_{1-3} (nm h ⁻¹)	3.67	2.41	6.34	1.06	20.74
	GR_{3-7} (nm h ⁻¹)	6.86	3.24	10.21	1.05	69.20
	GR_{7-20} (nm h ⁻¹)	6.71	4.85	13.31	1.93	56.04

Annexes : Publications

	J_2^+ (cm ⁻³ s ⁻¹)	0.12	0.08	0.21	0.02	0.67
	J_2^- (cm ⁻³ s ⁻¹)	0.16	0.10	0.25	0.02	0.46
	J_2 (cm ⁻³ s ⁻¹)	1.90	1.13	3.22	0.45	13.63
	IIN (%)	13.9	9.76	20.0	5.45	75.7
Event 2	GR_{1-3} (nm h ⁻¹)	4.03	3.06	11.80	0.85	20.77
	GR_{3-7} (nm h ⁻¹)	6.12	3.56	10.29	1.07	19.28
	GR_{7-20} (nm h ⁻¹)	7.92	5.09	12.89	3.89	62.67
	J_2^+ (cm ⁻³ s ⁻¹)	0.12	0.07	0.20	0.02	0.42
	J_2^- (cm ⁻³ s ⁻¹)	0.14	0.06	0.21	0.02	0.44
	J_2 (cm ⁻³ s ⁻¹)	2.01	1.02	4.16	0.30	9.52
	IIN (%)	11.0	8.24	17.4	6.24	95.2

c) Wet season (November – April)

		Median	25 th perc.	75 th perc.	Min	Max
Event 1	GR_{1-3} (nm h ⁻¹)	3.62	3.14	7.45	1.76	18.86
	GR_{3-7} (nm h ⁻¹)	7.30	5.51	11.81	3.70	19.20
	GR_{7-20} (nm h ⁻¹)	11.32	6.87	29.48	2.55	46.14
	J_2^+ (cm ⁻³ s ⁻¹)	0.12	0.06	0.18	0.01	1.31
	J_2^- (cm ⁻³ s ⁻¹)	0.14	0.07	0.20	0.02	1.77
	J_2 (cm ⁻³ s ⁻¹)	1.02	0.66	2.23	0.25	9.09
	IIN (%)	18.7	13.0	25.3	6.87	45.6
Event 2	GR_{1-3} (nm h ⁻¹)	6.51	2.76	11.19	1.72	23.87
	GR_{3-7} (nm h ⁻¹)	11.72	9.90	17.31	4.10	21.57
	GR_{7-20} (nm h ⁻¹)	13.07	9.24	22.41	2.69	28.12

Annexes : Publications

J_2^+ (cm ⁻³ s ⁻¹)	0.15	0.08	0.24	0.04	1.30
J_2^- (cm ⁻³ s ⁻¹)	0.17	0.12	0.35	0.04	1.18
J_2 (cm ⁻³ s ⁻¹)	2.17	1.02	3.86	0.47	11.10
IIN (%)	17.4	11.2	22.1	7.96	32.2

Acknowledgement

The authors wish to thank the University Mayor de San Andres and the World Meteorological Organization for strong and constant support to the project. Financial contributions from ANR Labex OSUG@2020 and CNRS-LEFE projects are greatly acknowledged. The development of CHC station is part of FP7 ACTRIS project funded by the EU.

IV. **Annexe 4: “Airborne measurements of new particle formation in the free troposphere above the Mediterranean Sea during the HYMEX campaign” (soumis à la revue *Atmospheric Chemistry and Physics* en Janvier 2015)**

C. Rose¹, K. Sellegri¹, E. Freney¹, R. Dupuy¹, A. Colomb¹, J.-M. Pichon¹, M. Ribeiro¹, T. Bourianne², F. Burnet², and A. Schwarzenboeck¹

[1]{Laboratoire de Météorologie Physique CNRS UMR6016, Observatoire de Physique du Globe de Clermont-Ferrand, Université Blaise Pascal, France}

[2]{Centre National de Recherches Météorologiques - Groupe d'étude de l'Atmosphère Météorologique, Météo France/CNRS, Toulouse, France}

Abstract

While atmospheric new particle formation (NPF) has been observed in various environments and was found to contribute significantly to the total aerosol particle concentration, the production of new particles over open seas is poorly documented in the literature. Nucleation events were detected and analysed over the Mediterranean Sea using two condensation particle counters and a Scanning Mobility Particle Sizer on-board the ATR-42 research aircraft during flights conducted between the 11th of September and the 4th of November 2012 in the framework of the HYMEX (HYdrological cycle in Mediterranean EXperiment) project. The main purpose of the present work was to characterize the spatial extent of the NPF process. Our findings show that nucleation is occurring over large areas above the Mediterranean Sea in all air mass types. Maximum concentrations of particles in the size range 5 – 10 nm (N_{5-10}) do not systematically coincide with lower fetches (time spent by the air mass over the sea before sampling), and significant N_{5-10} values are found for fetches between 0 and 60 hours depending on the air mass type. These observations suggest that nucleation events could be more influenced by processes occurring above the sea, rather than linked to synoptic history. The analysis of the vertical extent of nucleation demonstrates that the process is favoured at high altitude, above 1000 m, i.e. frequently in the free troposphere, and more especially between 2000 and 3000 m, where the nucleation frequency is close to 50 %. This vertical distribution of nucleation is favoured by the gradients of several parameters, such as the condensation sink, the temperature and the relative humidity. After they formed, particles slowly grow at high altitude to diameters of at least 30 nm while being poorly depleted by coagulation processes. Our analysis of the particle size distributions suggests that particle growth could decrease with increasing altitudes.

IV.1. Introduction

New particle formation (NPF) is a widespread phenomenon in the atmosphere which results from a complex sequence of multiple processes including two major steps (Kulmala and Kerminen, 2008): 1) the formation of clusters from the gaseous phase and 2) the growth of these clusters up to sizes at which they may influence the climate through cloud related radiative processes (Kerminen et al., 2012; Makkonen et al., 2012). Observations of the

phenomenon in various environments are reported in the literature (Kulmala et al., 2004b), including boundary layer (BL) polluted locations (Brock et al., 2003; Wiedensohler et al., 2009), clean or rural sites (Suni et al., 2008), high altitude stations (Venzac et al., 2008; Boulon et al., 2010; Rose et al., 2014), polar areas (Asmi et al., 2010), and coastal sites (O'Dowd et al., 1998; 2002). NPF events characteristics, such as spatial extent, both vertical and horizontal (Crume rolle et al., 2010; Boulon et al., 2011), particle formation and growth rates (Manninen et al., 2010; Yli-Juuti et al., 2011) are known to be affected by atmospheric parameters, including the amount of gaseous precursors, the concentration of pre-existing aerosol particles and meteorological variables (temperature, relative humidity, solar radiation). However, current knowledge of the theory that lays beyond NPF remains poor, especially at high altitudes, and a more profound understanding of the mechanisms and precursors involved in nucleation and particle growth is currently required, especially to improve the accuracy of climate modelling studies.

Marine aerosol particles, as one of the main contributors to the natural aerosol emissions, have focussed the attention of the scientific community for several decades (eg: Heintzenberg et al., 2000 and references therein). In these pristine environments, changes in the aerosol burden might have significant impacts on cloud properties, as shown by recent studies (Tao et al., 2012; Koren et al., 2014; Rosenfeld et al., 2014). Marine aerosol has a primary component, known as "sea spray aerosol", which results from the interaction between wind and water surface, and a secondary component, which is in the scope of the present work. Current knowledge regarding NPF in the marine boundary layer mainly concerns coastal regions (O'Dowd et al., 1998; 2002; 2007), where observations of NPF are more abundant than over the open ocean. A schematic view of the marine aerosol production in coastal areas based on observations from the Mace Head station (Ireland) is given by Vaattovaara et al. (2006).

Many studies have concentrated on the comprehension of the mechanisms and the identification of the precursors involved in the NPF process from coastal macroalgae fields (O'Dowd and Leeuw, 2007 and references therein), including both model studies (Pirjola et al., 2000) and chamber experiments (Sellegrì et al., 2005). In contrast, the scarcity of open ocean nucleation studies reported in the literature might indicate that the NPF process does not occur with a high probability over open ocean.

While ground based stations allow indirect analysis of the horizontal extent of NPF (Kristensson et al., 2014; Rose et al., 2015), airborne aerosol measurements can add relevant information both on the horizontal and on the vertical extent of NPF. Such measurements were conducted over the boreal environment, in the vicinity of the Hyytiälä SMEAR-II station, using aircrafts (O'Dowd et al., 2009; Schobesberger et al., 2013) but also motorized hang glider/microlight aircraft (Junkermann, 2001; 2005) or balloons (Boy et al., 2004; Laakso et al., 2007). These studies, based on a limited number of observations, delivered contrasting results indicating that nucleation could occur throughout the boundary layer, but also in the free troposphere in some cases (Laakso et al., 2007b), with no clear trend or preference. Airborne studies conducted in different environments are also reported in the literature, showing evidence for the occurrence of NPF in the free troposphere above the continent

(Mirme et al., 2010). In contrast, using a restricted number of aircraft vertical soundings, Crumeyrolle et al. (2010) suggest that over the North Sea, NPF could be limited to the top of the boundary layer.

Giving more insights in the vertical development of the NPF process in the marine troposphere is one of the main objectives of the present study based on aircraft measurements conducted above the Mediterranean sea between the 11th of September and the 4th of November 2012 in the framework of the HYMEX (HYdrological cycle in Mediterranean EXperiment) project. We report particle size distributions and concentrations measured with a Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) and Condensation Particle Counters (CPC) deployed on board the French ATR-42 aircraft. The occurrence of NPF is investigated, with a special focus on the horizontal and vertical extents of the process, coupled with an analysis of several atmospheric parameters expected to explain these extents.

IV.2. *Measurements and methods*

IV.2.a. Instruments on board ATR-42 aircraft

As part of the HYMEX project, the ATR-42 research aircraft operated by SAFIRE (Service des Avions Français Instrumentés pour la Recherche en Environnement) was based at Montpellier airport, in the south of France. A total of 28 flights were performed between the 11th of September and 4th of November 2012 (Table 1).

The instrumental setup deployed on board and used for the analysis of NPF consisted of two Condensational Particle Counters (CPC) and a Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS). The CPCs, developed at the Max Planck Institute for Polymer Research, Mainz, Germany, are specifically dedicated to aircraft measurements (Weigel et al., 2009). Their nominal 50% lower cut-off diameter can be varied by changing the temperature difference between saturator and condenser. During HYMEX, one of the CPCs was measuring with a cut-off diameter of 5 nm and the second with a cut-off diameter of 10 nm. The time resolution of the CPCs was set to 1 second. The SMPS system was previously described in Crumeyrolle et al. (2010) and consists of a CPC (TSI, 3010), a Differential Mobility Analyzer (DMA) and a krypton aerosol neutralizer. The SMPS provided particle size distributions in the diameter range 20 – 485 nm, with a time resolution of 130 seconds.

The ATR-42 was also equipped with additional instruments dedicated to the analysis of aerosol and cloud properties: Particle Soot Absorption Photometer (PSAP, Bond et al., 1999), Optical Particle Counter (OPC, GRIMM), a compact Aerosol time of flight Mass Spectrometer (AMS, Drewnick et al., 2005) and Fast Forward Scattering Spectrometer Probe (Fast-FSSP). The aerosol instrumentation was connected to the community aerosol inlet (CAI) which has a 50% sampling efficiency for particles larger than 5 μm (see Crumeyrolle et al., 2010 and references therein for more details). Routine meteorological variables were continuously monitored.

IV.2.b. Data analysis

Table 1. Overview of ATR-42 flights performed during the HYMEX campaign between the 11th of September and the 4th of November 2012 and discussed in the present study. The range of latitudes (respectively longitudes) corresponds to the minimum and maximum latitudes (respectively longitudes) reached during the flight. Dominant air mass origins are reported in the last column according to the following contractions: WE for Western Europe, SMS for Southern Mediterranean Sea, EMS for Eastern Mediterranean Sea and NE for Northern Europe.

Date	Take-off – Landing times (UTC)	Flight number	Range of latitudes	Range of longitudes	Dominant air mass origin
12/09/2012	10:10 – 12:51	34	43.5456 – 45.0286	2.8660 – 4.7834	WE
12/09/2012	08:19 – 09:21	35	42.5497 – 43.6403	3.9525 – 9.4847	WE
12/09/2012	10:42 – 14:20	36	42.5390 – 45.4146	7.8651 – 13.4646	WE
12/09/2012	15:22 – 16:49	37	42.5700 – 43.5800	3.9678 – 9.5748	WE
13/09/2012	19:55 – 20:40	38	43.4635 – 43.7027	3.9490 – 4.3397	NE
23/09/2012	14:12 – 17:18	39	42.4688 – 43.5495	3.5163 – 6.6463	WE
26/09/2012	06:09 – 09:32	40	42.2836 – 43.5358	4.0795 – 7.1505	WE
28/09/2012	14:57 – 20:26	41	39.0247 – 43.5556	1.1929 – 4.7809	SMS
02/10/2012	19:43 – 22:11	42	43.5345 – 43.7472	3.9718 – 4.3507	WE
11/10/2012	06:18 – 09:51	43	41.5560 – 43.6521	3.7292 – 6.0734	WE
12/10/2012	01:10 – 04:22	44	40.1657 – 43.6594	3.9816 – 11.6052	WE
12/10/2012	05:43 – 07:05	45	42.6541 – 43.4451	4.2909 – 9.5552	WE
14/10/2012	08:19 – 11:34	46	40.0262 – 43.6537	2.1463 – 7.9019	WE
14/10/2012	13:05 – 15:31	47	39.7553 – 43.5284	4.0702 – 5.3839	SMS

Annexes : Publications

15/10/2012	05:16 – 06:33	48	42.5505 – 43.6523	3.9556 – 9.5761	SMS
15/10/2012	07:47 – 10:59	49	37.9256 – 42.8283	9.4726 – 13.0133	SMS/WE
15/10/2012	12:25 – 13:49	50	42.6096 – 43.5476	4.0322 – 9.5697	North/WE
18/10/2012	15:35 – 19:11	51	41.8076 – 43.5819	3.9640 – 6.6005	SMS
20/10/2012	09:54 – 12:56	52	38.1726 – 43.5235	1.3788 – 4.6854	SMS
20/10/2012	14:14 – 15:19	53	39.7616 – 43.6066	3.9778 – 4.6306	SMS
25/10/012	19:12 – 22:18	54	38.7128 – 43.5761	1.2494 – 4.6609	SMS/WE
26/10/2012	23:25 – 01:24	55	39.8828 – 43.6801	0.2893 – 4.1770	WE
27/10/2012	05:52 – 09:18	56	41.2303 – 43.6439	3.9513 – 7.2013	WE
29/10/2012	14:06 – 16:33	57	43.4495 – 43.7011	3.9438 – 4.3705	NE
30/10/2012	21:41 – 01:16	58	41.2096 – 43.6470	3.9474 – 7.0443	Local
31/10/2012	02:24 – 05:29	59	40.8767 – 43.2733	4.9027 – 10.4004	SMS
03/11/2012	08:01 – 11:35	60	41.9706 – 43.6533	3.9881 – 8.0024	WE
04/11/2012	10:06 – 12:29	61	41.9660 – 43.6798	3.8330 – 8.1176	WE

i. Sea/land mask

The main objective of this study was to investigate the occurrence of NPF in the marine troposphere. For that purpose, all measurements conducted above land were removed from the database. An arbitrary threshold distance of 1 km to the coast was set to consider measurement as “marine”. The distance D between two geographical points A and B , knowing their coordinates, was calculated according to:

$$D = \arccos(\sin(\varphi_A) \times \sin(\varphi_B) + \cos(\varphi_A) \times \cos(\varphi_B) \times \cos(\lambda_A - \lambda_B)) \times R_T \quad (1)$$

where φ_Y and λ_Y are the latitude and longitude of the location Y , respectively, and $R_T = 6371$ km is the mean radius of the Earth. The position of the points located at the threshold distance of 1000 ± 50 m from the aircraft position was calculated using Eq. (1) every 10 seconds along the flight path (which correspond to a distance of 1 km for a typical aircraft

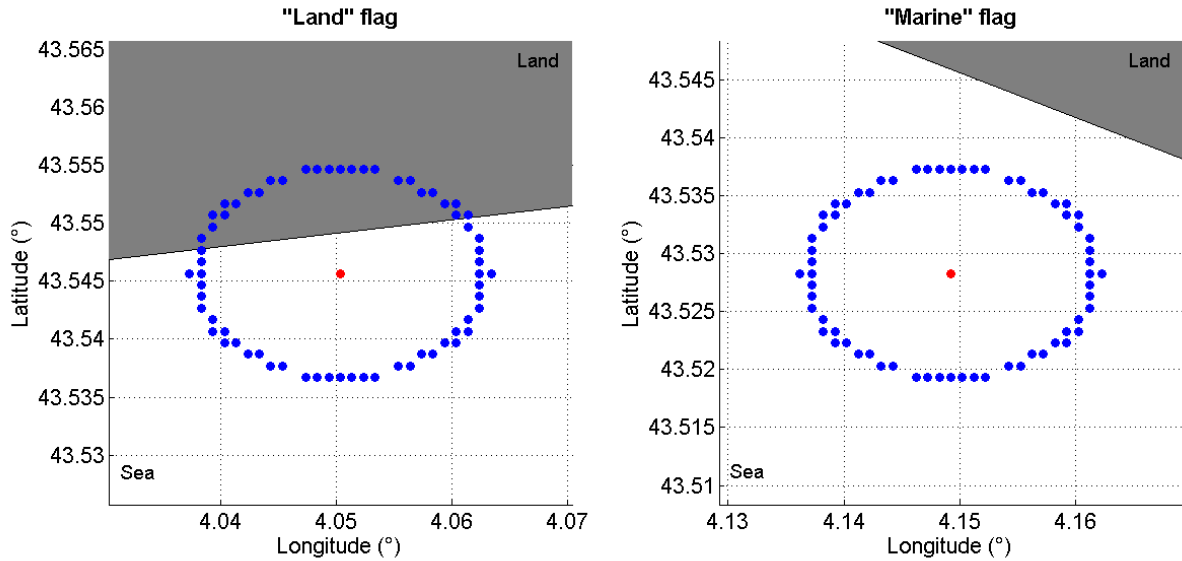


Fig. 1. Method for the determination of the “marine”/“land” flag. The red point corresponds to the location of the aircraft. The blue points represent the 1000 ± 50 m minimum distance from land required for a measurement to be considered as “marine”.

speed of 100 m.s^{-1}) and plotted on a map. Measurements were considered as “marine” when none of these points (forming an ellipse) intercepted any coastline, as illustrated on Fig. 1. We finally assumed that the flag (“marine” or “land”) obtained at a time t was the same for the 5 seconds that preceded t and the 4 seconds that followed t .

ii. Detection of nucleation events

In order to track the occurrence of nucleation above the Mediterranean Sea and to evaluate the strength of the events, particle concentration in the size range $5 - 10 \text{ nm}$ (N_{5-10}) was calculated by subtracting the data readings of the two CPCs. After analysing the variability of N_{5-10} apart from nucleation periods, we found that N_{5-10} concentrations had an average value of 29.9 cm^{-3} and a standard deviation of 144.8 cm^{-3} . Hence, N_{5-10} concentrations were considered significant above the threshold value of 175 cm^{-3} . It is worth noticing that in-cloud measurements were filtered out in order to prevent the detection of elevated particle concentrations that could be sampling artefacts linked to the fragmentation of cloud droplets impacting the aerosol inlet (Weber et al., 1998).

iii. Air mass back trajectories

The influence of air mass history on the occurrence of nucleation was studied using three days air mass back trajectories computed with the HYSPLIT transport and dispersion model (Draxler and Rolph, 2003). Back trajectories were calculated every 5 minutes along the flight path (i.e. 30 km for a typical aircraft speed of 100 m.s^{-1}) and air masses were further classified into Northern Europe, Western Europe, Southern Mediterranean Sea, Eastern Mediterranean Sea and Local types according to the maximum time spent in each sector. As illustrated on Fig. 2, the Local sector corresponds to the geographical area where most of the flights took place during the HYMEX campaign (centred on the position $41.6701^\circ/6.8769^\circ$), while Northern Europe, Western Europe, Southern Mediterranean Sea and Eastern Mediterranean Sea types are related to the sectors $45 - 135^\circ$, $135 - 225^\circ$, $225 - 315^\circ$ and $315 - 45^\circ$, respectively. We made the assumption that the air mass origin obtained at a time t was

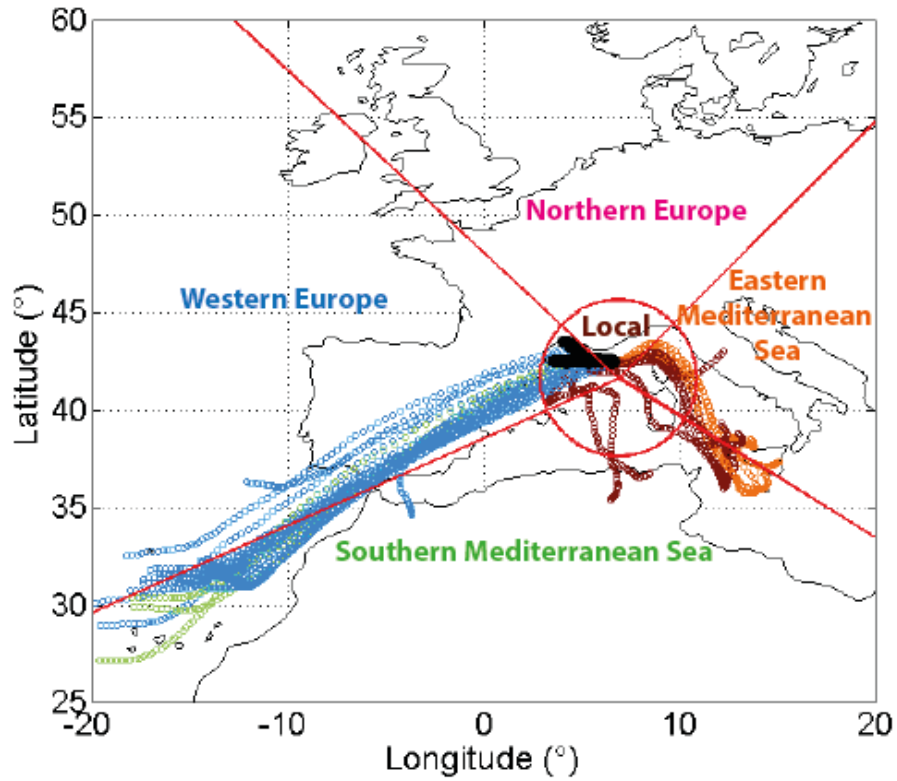


Fig. 2. Illustration of the air mass back trajectories calculation along the flight path (black points) for flight 39 (2012/09/23). Sectors used for the air mass origin analysis are also shown.

the same for the 150 seconds that preceded t and the 149 seconds that followed t .

IV.3. Results and discussion

IV.3.a. Observation of nucleation events above the Mediterranean Sea

i. Horizontal extent

When considering all measurements recorded in clear sky conditions above the sea, 25% of N_{5-10} concentrations were found to exceed the threshold value. These concentrations are obtained at all times, with slightly increased probabilities during the periods 11:00 – 17:00 UTC and 17:00 – 05:00 UTC ($\sim 27\%$) compared to early hours (05:00 – 11:00 UTC, 23%). The fact that night time could be associated to higher probabilities for the detection of significant N_{5-10} values compared to morning hours was quite unexpected since nucleation events are more frequently reported to be initiated in the morning (eg. Dal Maso et al., 2005; Rose et al., 2015). In fact, night time events have already been observed, but appear to be more scarce (Lee et al., 2008; Suni et al., 2008). The origin of nanoparticles observed at night in the present study is further discussed in Section 3.2.2 (IV.3.b.ii).

The location where the significant N_{5-10} concentrations ($> 175 \text{ cm}^{-3}$) were detected is shown on Fig. 3. The map we obtain clearly indicates that nanoparticle concentrations are detected above the sea over large areas, being continuously detected along the flight paths over distances that can reach $\sim 580 \text{ km}$ (flight 52). N_{5-10} concentrations are in the range 236 (25th perc.) – 564 (75th perc.) cm^{-3} , with a median value of 329 cm^{-3} . This range is of the order

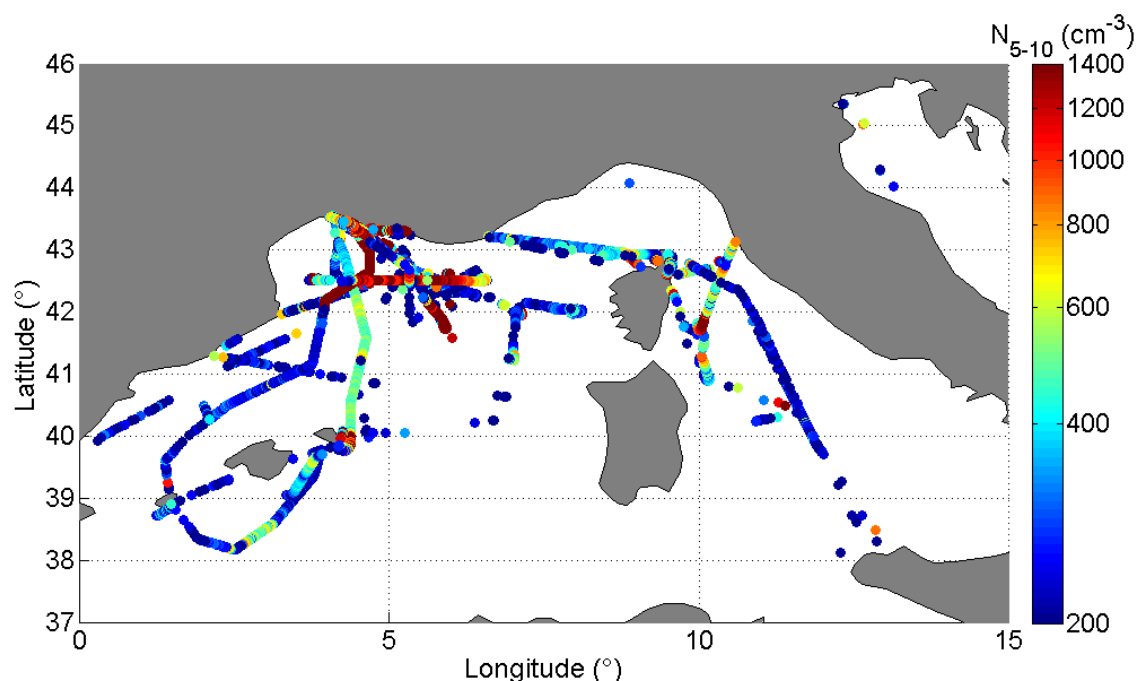


Fig. 3. Location of N_{5-10} concentrations exceeding the threshold value of 175 cm^{-3} . Lower and upper limit of the colour scale were set to the 10th and 90th percentile of N_{5-10} concentration, respectively.

of magnitude of concentrations measured by the SMPS for larger particles (Table A1) at high altitudes, which indicates that nucleation may contribute significantly to the total aerosol burden after they have grown.

According to the geographical distribution of the nucleation points in Fig. 3, it is likely that nucleation could occur at variable distances to the coast. Small particles observed close to the littoral may be expected to be produced during events initiated above land or involving gaseous precursors originating from the continental boundary layer (BL). In contrast, significant N_{5-10} concentrations measured hundreds of kilometres far from the shore suggest the occurrence of events which are more disconnected from continental sources, and could be rather associated with marine precursors. This point is further discussed in the following section.

ii. Influence of air mass origin – fetch of air masses

As reported in Table 1, most of the studied flights were performed under Western Europe and Southern Mediterranean Sea atmospheric flows (15 and 7 out of 28, respectively), while northern and local types were only observed during three flights. The three remaining flights were performed under variable conditions, however often dominated by Western Europe and Southern Mediterranean Sea flows.

Significant concentrations of small particles in the size range 5 – 10 nm were detected in all types of air masses (Table 2), but the highest nucleation probability was found in northern air masses, where 60% of N_{5-10} values exceeded the threshold value. In contrast, Eastern Mediterranean Sea flows showed the lowest nucleation probability, of around 0.3%. However, the values obtained for eastern, northern and local air masses may not be relevant as we have very little statistics on them. For this reason, eastern, northern and local flows

will not be further discussed. In Western Europe and South Mediterranean Sea air masses, the N_{5-10} threshold value was exceeded in 11 and 32% of the cases studied, respectively. It is worth noticing that the frequency of occurrence of significant ultrafine particle concentrations is relatively important in southern air masses, i.e. in air masses that have spent a significant time over the Mediterranean Sea, free of the influence of recent continental emissions.

Table 2. Nucleation probability and N_{5-10} concentration (statistics only include N_{5-10} above the threshold value) as a function of air mass origin.

Air mass origin	Nucleation probability (%)	N_{5-10} (cm ⁻³)		
		Median	25 th percentile	75 th percentile
Northern Europe	60	342	269	1312
Western Europe	22	313	233	565
Southern Med. Sea	32	362	236	560
Eastern Med. Sea	0.3	531	286	636
Local	11	300	243	333

Median N_{5-10} concentrations calculated in western and southern flows were on average very similar, 300 and 362 cm⁻³, respectively. Based on the interquartile range (IQR), the variability of N_{5-10} concentrations was relatively low for these two air mass types (IQR = 332 and 324 cm⁻³, respectively). These results suggest that the strength of the events and the number of nucleated particles are not deeply impacted by air mass origin, and could instead be influenced by local (marine) atmospheric conditions.

In order to further investigate this aspect, a more detailed analysis of the number of nucleated particles as a function of the fetch, i.e. the time spent by air masses above the sea before sampling, was conducted and is reported on Fig. 4, separately Western Europe and South Mediterranean Sea flows. Reported N_{5-10} are averaged concentrations calculated from the 60 second periods spanning around the times used for air mass back trajectories computation.

In Western Europe and South Mediterranean Sea air masses, fetches up to 60 hours were calculated. In these air masses, larger concentrations are typically recorded for smaller fetches, with maximum N_{5-10} values obtained for fetches around 5 hours. This last observation could either indicate that events are influenced by precursors from marine origin and have a growth rate higher than 0,8 nm h⁻¹, or that the detected clusters were produced over the continent and need 4 to 5 hours before being detected by our CPC tandem. However, we do detect significant concentrations of particles in the 5-10 nm size range in air masses with fetches up to 60 hours, which clearly suggests a significant marine contribution

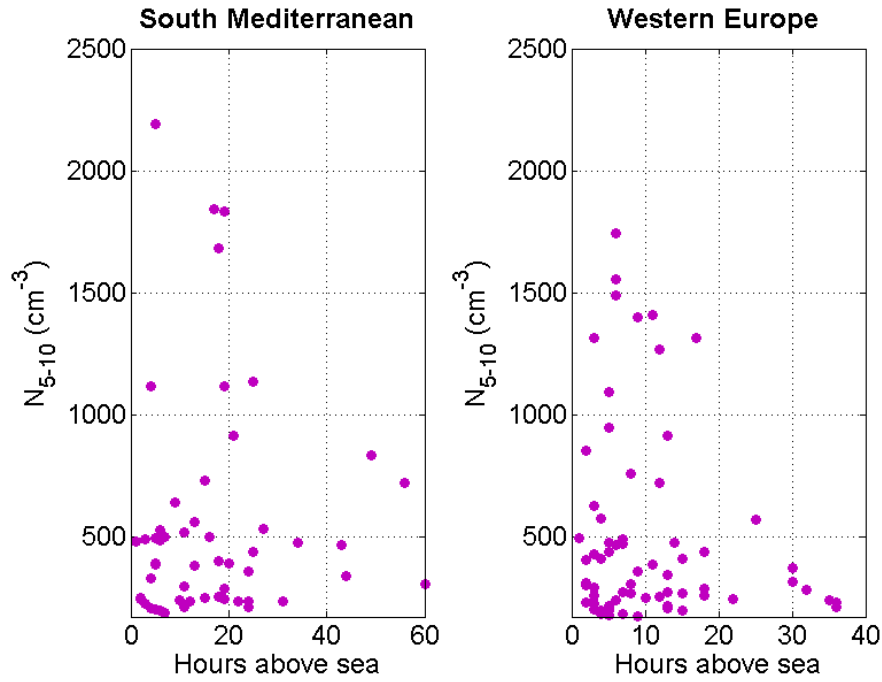


Fig. 4. N_{5-10} concentrations as a function of air mass fetch, separately for Southern Mediterranean Sea and Western Europe air masses.

for these events and would indicate that the Mediterranean troposphere houses precursors of nucleation.

The purpose of the next section is now to investigate the vertical extent of nucleation.

iii. Vertical extent

A total of 40 vertical soundings were performed during the studied flights, giving the opportunity to examine profiles of the N_{5-10} particle concentrations. Such profiles are shown in Fig. 5. Boundary layer height (BLH) is also provided as additional information for each sounding. BLH was obtained using interpolation in space and time from the diagnosed BLH retrieved by the European Centre for Medium Range Weather Forecasts (ECMWF) at forecast times of 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21 and 24 hours, starting at 00:00 UTC, and horizontal resolution 0.25° . Estimations of the BLH were also obtained from the analysis of the vertical gradients of temperature, potential temperature, relative humidity and specific humidity, as suggested by Seidel et al. (2010). Reasonable agreement was found between the “gradient method” and ECMWF BLHs.

For most of the soundings, BLH was lower than 1000 m, being on average 657 ± 323 m. Fifteen profiles shown on Fig. 5 are not sufficient to allow a complete vertical investigation of both BL and FT altitudes and were thus left out (profiles n°1, 7, 8, 11, 15, 16, 17, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 38 and 40). For 17 of the 25 remaining profiles, N_{5-10} concentrations exceeding the threshold value are mainly found above the BL, indicating the occurrence of nucleation in the free troposphere (FT) (profiles n°2, 6, 14, 18, 19, 20, 27, 28, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37 and 39). Only 3 profiles (n°3, 4, 5), obtained during take-off/landing phases, show the opposite, with nucleation events triggered within the BL. Nucleation is observed both in the BL and in

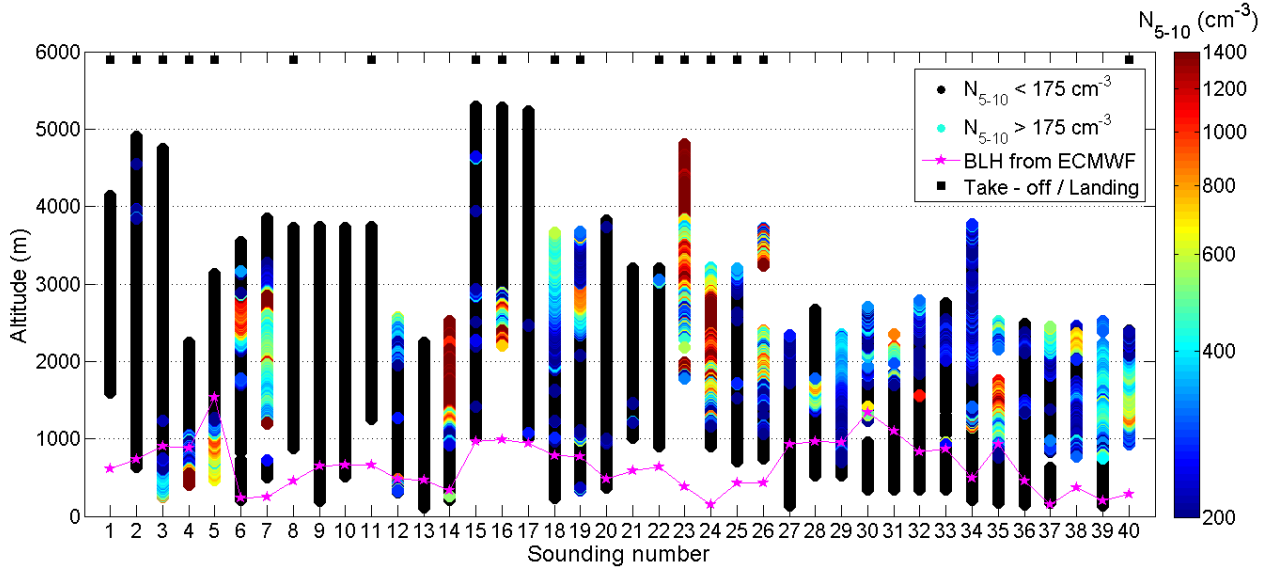


Fig. 5. Profile of the N_{5-10} concentrations during the ATR-42 soundings performed in clear sky conditions above the sea. Lower and upper limit of the colour scale were set to the 10th and 90th percentile of N_{5-10} concentration, respectively. Pink stars and line corresponds to the ECMWF boundary layer height. Black rectangles highlight soundings performed during take-off or landing phase.

the FT with no preferential altitudes identified during two soundings (n°12 and 29), and three profiles do not show any indication of nucleation (n°9, 10 and 13).

The vertical limits of the nucleation process are clearly visible for profiles n°6 and 28. For profile n°6, nucleation is observed between 1680 and 3170 m, with concentrations significantly increased between 2400 and 2900 m. During sounding n°28, nucleation is

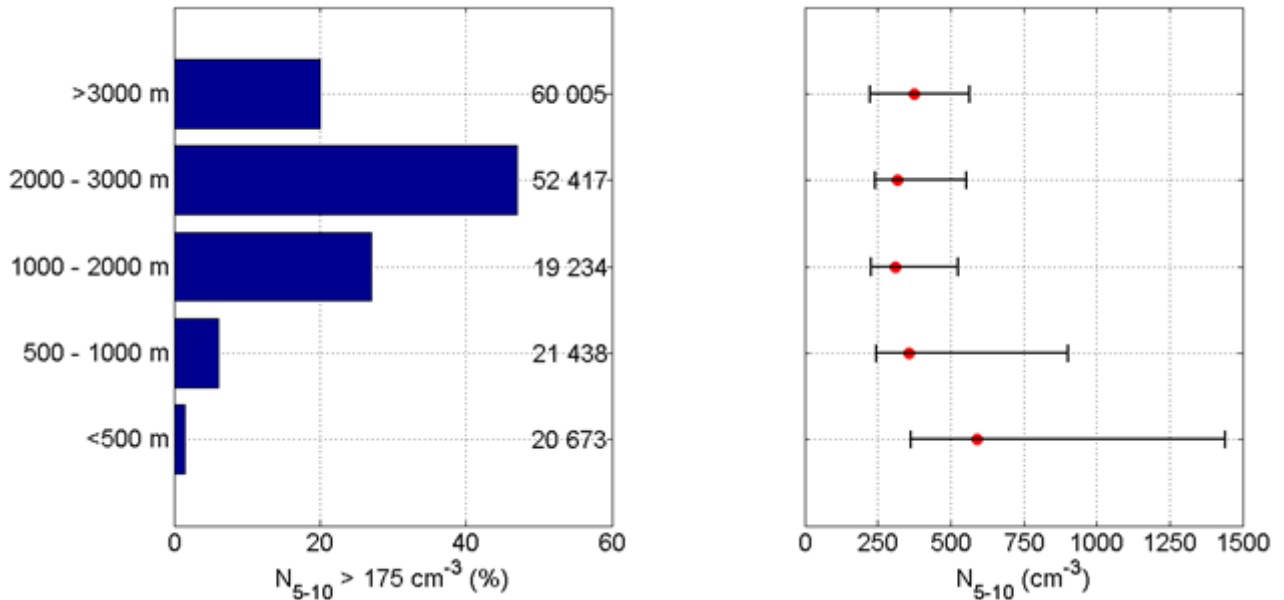


Fig. 6. Statistics on the detection of significant particle concentration in the size range 5 – 10 nm as a function of altitude (left panel, the number of data points is indicated on the plot for each altitude range). Corresponding median concentrations are reported on the right panel; left and right limit of the error bars stand for the 1st and 3rd quartile, respectively.

detected on a slightly more restricted altitude range, 1350 – 1780 m, with higher concentrations between 1660 and 1710 m. Other profiles, such as n°19, 24 and 35, also display N_{5-10} values which are significantly increased on a well defined atmospheric layer above 1000 m, not only indicating that nucleation could be promoted at high altitudes, but also suggesting the existence of preferential altitudes.

In order to further investigate the vertical extension of nucleation, all measurements were considered, i.e. N_{5-10} concentrations measured during vertical soundings and also at constant altitude levels. Fig. 6 (left panel) shows the percentage of N_{5-10} concentrations exceeding the threshold value as a function of altitude range. As previously suggested by Fig. 5, nucleation seems to be favoured above 1000 m. In fact, below 1000 m, less than 4% of the recorded concentrations were found to be significant. In contrast, nucleation probability is increased by 10 above 1000 m, and it is worth noticing that almost 50% of the concentrations obtained between 2000 and 3000 m exceed the threshold value, indicating that these altitudes could more especially favour the occurrence of nucleation.

However, it seems that when nucleation events are detected, the number of nucleated particles does not significantly vary with altitude, especially above 500 m, where median concentrations are in the range 309 – 376 cm^{-3} (Fig. 6, right panel). Below 500 m, N_{5-10} are slightly increased and show higher variability, which might be caused by more inhomogeneous conditions found in this part of the atmosphere compared to higher altitudes.

The fact that nucleation is favoured in the FT compared to the BL contradicts the results by Crumeyrolle et al. (2010), who found that NPF events were limited to the top of the BL in the North Sea. However it is worth noticing that the number of vertical profiles included in the Crumeyrolles study was limited (13 profiles), and most of them were performed close to the coast.

iv. Why such a vertical extension?

The purpose of this section is to investigate atmospheric parameters which are expected to support the highest probability for nucleation to occur at high altitude.

Figure 7 shows, for the different altitude ranges previously introduced, the median condensation sink (CS) calculated from SMPS size distributions recorded at constant altitudes, i.e. apart from vertical soundings. Up to 2000 m, the median CS does not significantly vary with altitude, being in the range $3.1 - 3.9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. A higher variability observed below 500 m could again be explained by more inhomogeneous conditions found at low altitudes. Above 2000 m, CS values are significantly decreased, with median values below 10^{-3} s^{-1} . These first observations suggest that higher nucleation frequencies found above 2000 m could be, at least partly, explained by lower CS. The fact that nucleation could be promoted at high altitude due to lower CS values was also reported by Boulon et al. (2011) at the puy de Dôme (PUY) station (1465 m a.s.l, France), where NPF is observed twice as frequently as at the BL station of Opme (660 m a.s.l.) located 12 km south east of the PUY.

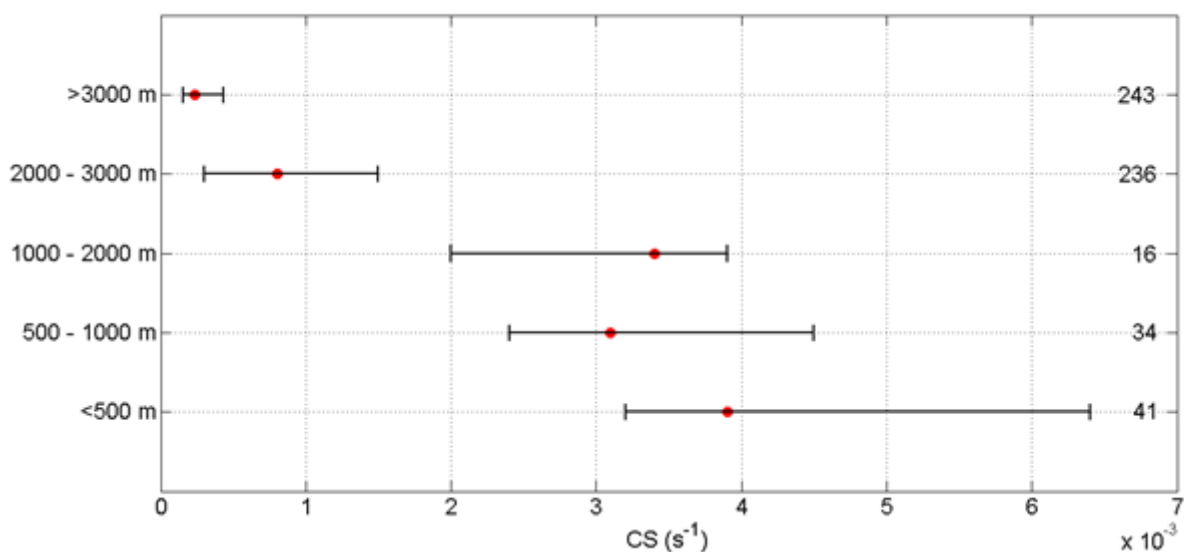


Fig. 7. Median CS as a function of altitude range; left and right limits of the error bars stand for the 1st and 3rd quartile, respectively. The number of data points included in the statistics is indicated on the plot for each altitude range.

A more complete analysis focussed on altitudes above 2000 m was then conducted to highlight the role of the CS in the nucleation process at high altitude. Figure 8 shows the correlation between N_{5-10} particle concentration and CS, separately for the two altitude ranges above 2000 m. The N_{5-10} shown are 130 second averaged values coinciding with SMPS measurements used for the CS calculation. Based on Fig. 8, we observe that ultrafine particle concentration and CS are positively correlated, especially between 2000 and 3000 m ($R^2 = 0.48$). The lack of measurements did not allow similar analysis at lower altitudes to compare with, but the fact that at high altitude, where the CS is usually low compared to BL stations, increased CS could favour the occurrence of nucleation has already been reported in the literature (Boulon et al., 2010; Rose et al., 2014). While lower CS values are typically reported

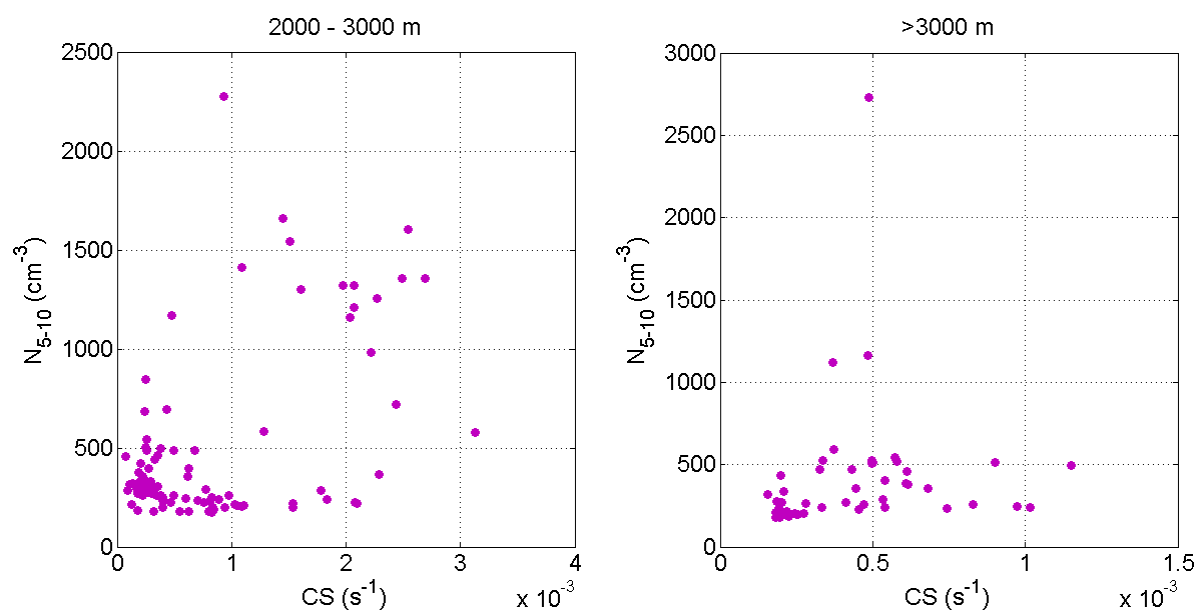


Fig. 8. Particle concentration in the size range 5 – 10 nm as a function of condensation sink (CS) for altitude ranges above 2000 m.

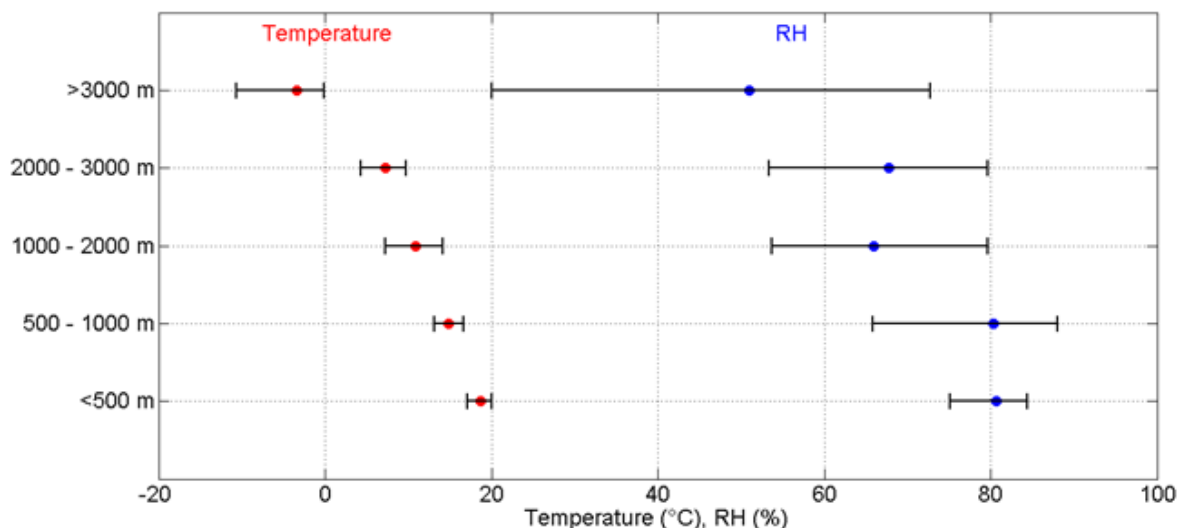


Fig. 9. Median temperature and relative humidity (RH) as a function of altitude range; left and right limits of the error bars stand for the 1st and 3rd quartile, respectively.

on event days compared to non-event days at BL sites, increased CS are found on event days at high altitude stations (Manninen et al., 2010). We may hypothesize that some gaseous compounds are transported, together with the pre-existing particles, from lower altitudes, and that they may be further oxidized to more condensable species involved in the nucleation process.

Other parameters, such as temperature and relative humidity (RH) were previously reported to influence the nucleation process. While low temperatures were found to favor nucleation (Young et al., 2007), the role of RH seems to be more ambiguous. In fact, nucleation is likely to occur preferentially at low RH (Birmili et al., 2003), and both the nucleation rate and nucleated cluster concentration are reported to be anti-correlated with RH (Jeong et al., 2004; Sihto et al., 2006). However, nucleation events have been detected in the vicinity of clouds, where high RH are found (Clarke et al., 1998). Another aspect to consider is that among high altitude air masses, increased RH would also be associated to intrusions from the BL and hence more gaseous precursors and higher CS.

Statistics concerning temperature and RH recorded during the studied flights are presented as a function of altitude range on Fig. 9. It is very clear that temperature is decreasing with altitude, especially above 3000 m where most of the temperatures are found to be negative. The same trend is observed for RH, but with higher variability. N_{5-10} concentrations were also directly considered as a function of temperature, RH and humidity mixing ratio (g kg^{-1}), but the correlations between these meteorological parameters and the particle concentration was weak at all altitudes ($|R^2| < 0.2$). Global radiation, which is expected to be more intense at high altitude, and thus favor photochemical processes, including oxidation of gaseous precursors involved in the nucleation process, could also give additional explanation.

We have shown so far that above the Mediterranean Sea, nucleation was observed over large areas and could be favoured at high altitude, since particles in the size range 5-10

nm are mostly seen above 1000 m. The purpose of the next section is to investigate the growth of these particles to larger diameters at high altitudes by analysing the shape of the SMPS size distributions.

IV.3.b. Investigation of particle growth at high altitude

i. Analysis of SMPS particle size distributions

All SMPS size distributions (20.4 - 484.5 nm) recorded at constant altitude were fitted with four Gaussian modes: a nucleation mode with a mean diameter around 25 nm, an Aitken mode with a mean diameter around 50 nm, a first accumulation mode with a mean diameter around 110 nm and a second accumulation mode centred around 220 nm as initial guesses. These four modes were chosen because they most frequently came out of the fitting procedure when run without initial guesses. These diameters were previously found in the literature to describe particle size distributions in the marine atmosphere (Heintzenberg et al., 2000). The geometric mean diameters of these modes found by the fitting procedure vary from the initial guesses with time and altitude. In the following sections, the parameters of the modes (geometric mean diameter and concentration) will be used to describe the evolution of the particle size distribution.

Figure 10 shows the average fitted distributions as a function of altitude and daytime. The analysis is focussed on the highest altitude ranges, where nucleation was more frequently observed (the altitude range 1000 - 2000 m is not considered because of a too small number of data points). The parameters of the Gaussians used for these fits are given as additional information in Table A1. During the time period 11:00 - 17:00 UTC, the size distributions are dominated by the nucleation mode, which contribution to the total particle concentration is 42% between 2000 and 3000 m and 48% above 3000 m. However, both the concentration and the diameter of the nucleation mode appear to be larger between 2000 and 3000 m compared to higher altitudes (Table A1). Since N_{5-10} concentrations were shown to be

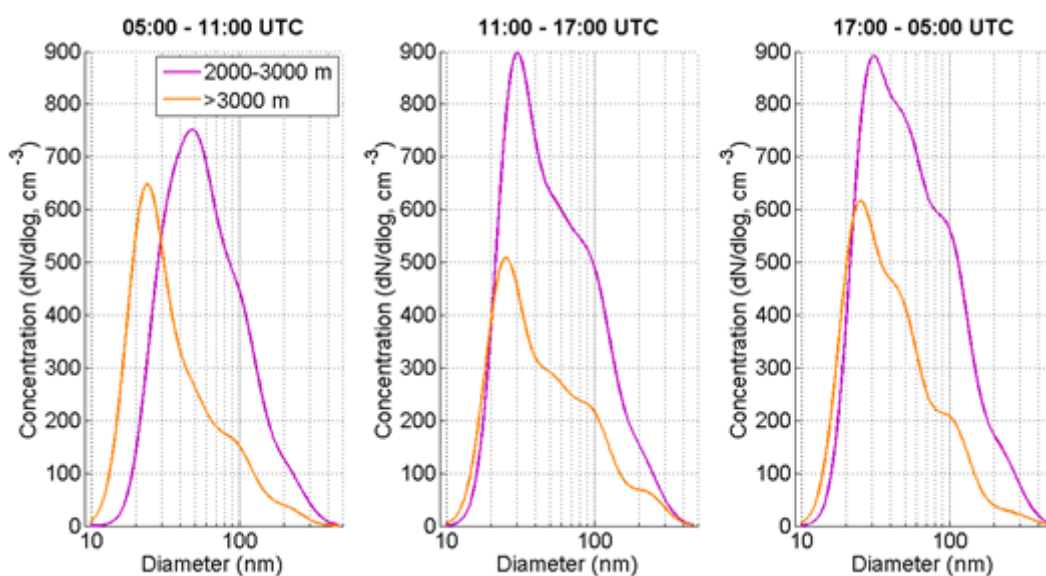


Fig. 10. Averaged fitted SMPS size distributions as a function of daytime and altitude.

comparable for the two altitude ranges (Fig. 7), a faster growth at lower altitudes supported by a larger pool of condensable species could explain the differences observed on the size distributions.

At night (17:00 – 05:00 UTC), the contributions of nucleation and Aitken modes to the total particle concentration are very similar between 2000 and 3000 m, being around 34%, whereas above 3000 m the nucleation mode remains dominant (46% against 36% for the Aitken mode). Again, this observation suggests that particle growth could get slower with increasing altitudes.

In the morning (05:00 – 11:00 UTC), the average size distribution above 3000 m displays a nucleation mode which diameter is similar to the diameter observed at night (~ 23 nm), and with a contribution to the total particle concentration which is significantly higher than the contribution of the Aitken mode (60 and 23%, respectively). In contrast, between 2000 and 3000 m, the nucleation mode displays a large diameter (30.5 nm) and a contribution which is lower than the contribution of the Aitken mode (30 and 51%, respectively). We may hypothesis that the small particles which are seen in the nucleation mode above 3000 m do not originate from nucleation events initiated in the morning, but were rather formed the day before and are still undergoing a very slow growth process. The low concentration of nucleation mode particles between 2000 and 3000 m might be explained by a faster growth for the particles formed the day before, which have thus reached larger diameters, and also by the fact that particles nucleated in the morning (the nucleation probability between 2000 and 3000 m during the time period 05:00 - 11:00 UTC is 22%) may not have already reached the lower detection limit of the SMPS.

ii. Origin of night time nanoparticles

As previously mentioned, nanoparticles in the size range 5 – 10 nm were detected during night time (17:00 – 05:00 UTC). The purpose of this last section is to investigate their origin, and more particularly to examine the possibility for the night time particles to originate from nucleation events triggered earlier during day time.

The time interval 09:00 – 12:00 UTC, during which the formation of cluster particles is most frequently observed (Rose et al., 2014; 2015), was considered as a reference nucleation period, and only the significant 130 second averaged N_{5-10} concentrations obtained between 09:00 and 12:00 UTC were further considered. We estimated the half-life time of these particles, i.e. the time t_{fin} at which these concentrations reached half of their initial values, obtained at t_0 , under the following assumptions: 1) particles are removed from the size range 5 – 10 nm by coagulation and growth processes and 2) the coagulation sink calculated at t_0 is constant during particle growth. t_{fin} is finally given by Eq. (2):

$$t_{fin} = t_0 + \frac{0.5}{Coag + \frac{f}{5} * GR} \quad (2)$$

Where Coag is the coagulation sink of 5 nm particles derived from SMPS data, and GR is the particle growth rate. The factor f represents the fraction of the aerosol population which is activated for growth, and was assumed to be equal to unity.

Particle GRs were estimated from the average shift of the nucleation mode diameter observed on the SMPS size distributions between night time (17:00 – 05:00 UTC) and morning hours (05:00 – 11:00 UTC) for the altitude range 2000 – 3000 m (Table A1, Fig. 10). An average value of 0.31 nm h^{-1} was found. However, GR was previously reported to increase with particle size (Yli-Juuti et al., 2011; Kulmala et al., 2013), this is the reason why lower GR of 0.1 nm h^{-1} was also used to describe particle growth in the size range 5 – 10 nm. In order to complete our sensitivity study regarding the GR, additional higher value of 1 nm h^{-1} was selected. The results of this analysis are reported on Fig. 11, which first indicates that particle life time increases with altitude, which might be explained by decreasing coagulation sinks. Considering the scenario with intermediate GR of 0.3 nm h^{-1} , initial N_{5-10} concentrations are all divided by two before night time, suggesting that, considering the relatively high concentrations found at night, there would be an additional source of 5-10 nm particles at high altitudes. The same conclusion is obtained with $\text{GR} = 1 \text{ nm h}^{-1}$. In contrast, using the more probable value of $\text{GR} = 0.1 \text{ nm h}^{-1}$, we observe that for some cases, nanoparticle concentration reach half of their initial value only after 17:00 UTC, or even later. Because of the reduced number of data points, these conclusions must be considered with caution but it is likely that a large fraction of nanoparticles detected during the night were formed earlier during the day. The subsistence of the nanoparticles in the size range 5 – 10 nm might be explained by low coagulation sinks coupled with slow particle growth.

IV.4. Conclusion

We investigated the occurrence of nucleation events above the Mediterranean Sea using data obtained during research flights performed in the framework of the HYMEX

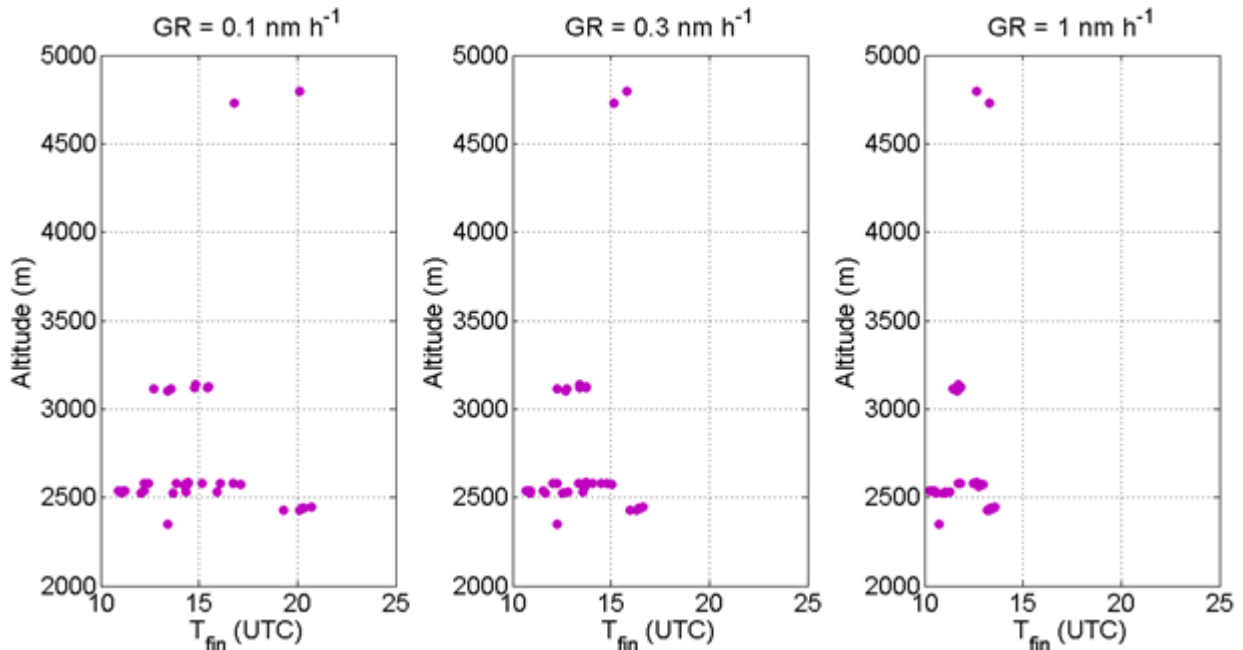


Fig. 11. Estimations of t_{fin} , the time at which N_{5-10} concentrations reach half of their initial values, as a function of altitude and particle growth rate.

project between September and November 2012.

Based on our observations, nucleation takes place over large areas above the Mediterranean Sea in all air mass types. Nucleation probability slightly varies with air mass origin, but the signature of the different air mass types is however complex to distinguish in terms of N_{5-10} concentrations. In Western Europe and South Mediterranean Sea flows, more frequently observed compared to other air mass types, maximum concentrations were obtained for fetches around 5 hours, but significant concentrations persist over fetches up to 60 hours, suggesting that the nucleation process could be more influenced by parameters inherent of the marine troposphere.

The analysis of the vertical extension of nucleation showed that the process was promoted at high altitude, above 1000 m, and especially between 2000 and 3000 m. Simultaneous analysis of the boundary layer height indicated that these altitudes often corresponded to free tropospheric conditions. Vertical gradient of the condensation sink, together with temperature and humidity might explain the increasing nucleation probability with altitude. However, for a given high altitude range, larger N_{5-10} concentrations were found for larger CS, likely associated with higher oxidation of gas phase precursors.

The investigation of the global shape of the particle size distributions derived from SMPS measurements finally allowed us to study the particle growth above 2000 m, and more particularly the relative contribution of the different particle modes to the total concentration as a function of time and altitude. After they formed, particles appear to grow to larger sizes above 2000 m, reaching the Aitken mode range, but with growth rates which seem to decrease with altitude. This slow growth, coupled with low coagulation sinks, may favour longer subsistence for nanoparticles in the size range 5 – 10 nm, and could explain the detection of these small particles during night time, several hours after their formation.

Our findings demonstrate that high altitude could promote the occurrence of NPF, not only over continental areas, as previously suggested by Boulon et al. (2011), but also over open seas, with indications of marine precursors. This result supports the model study by Makkonen et al. (2012), which predicts that nucleation could have a significant contribution to the cloud condensation nuclei (CCN) concentration over the Mediterranean Sea, and indicates that this contribution could be even more decisive at high altitude, where clouds form.

Appendix A

Table A1. Parameters of the Gaussians used to fit the SMPS size distributions as a function of daytime for the altitude ranges above 2000 m.

05:00 – 11:00

Mode	Parameters	2000 – 3000 m	>3000 m
M1	$N \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	126.3 ± 70.4	200.3 ± 117.9
	σ	1.32 ± 0.01	1.34 ± 0.03

Annexes : Publications

	d_p (nm)	30.5 ± 3.0	23.5 ± 3.7
	N (cm ⁻³)	211.3 ± 130.1	78.1 ± 62.5
M2	σ	1.36 ± 0.02	1.37 ± 0.01
	d_p (nm)	51.6 ± 5.1	46.1 ± 7.6
	N (cm ⁻³)	130.4 ± 88.0	49.1 ± 23.8
M3	σ	1.37 ± 0	1.37 ± 0
	d_p (nm)	99.7 ± 9.5	93.7 ± 8.7
	N (cm ⁻³)	30.9 ± 26.9	9.6 ± 9.2
M4	σ	1.35 ± 0.05	1.31 ± 0.03
	d_p (nm)	205.4 ± 13.7	205.0 ± 9.7

11:00 – 17:00

Mode	Parameters	2000 – 3000 m	>3000 m
	N (cm ⁻³)	248.1 ± 130.0	155.1 ± 126.0
M1	σ	1.32 ± 0.02	1.34 ± 0.03
	d_p (nm)	28.6 ± 3.6	24.6 ± 4.8
	N (cm ⁻³)	161.8 ± 174.4	83.5 ± 46.9
M2	σ	1.36 ± 0.02	1.37 ± 0.01
	d_p (nm)	52.4 ± 5.8	49.7 ± 7.4
	N (cm ⁻³)	150.8 ± 124.7	67.4 ± 36.0
M3	σ	1.38 ± 0.01	1.37 ± 0.01
	d_p (nm)	99.7 ± 8.9	97.5 ± 10.0
	N (cm ⁻³)	39.0 ± 38.6	17.7 ± 19.4
M4	σ	1.35 ± 0.04	1.32 ± 0.04
	d_p (nm)	201.9 ± 12.7	224.3 ± 48.4

17:00 – 05:00

Mode	Parameters	2000 – 3000 m	>3000 m
M1	N (cm ⁻³)	224.9 ± 156.7	176.6 ± 117.7
	σ	1.32 ± 0.02	1.33 ± 0.03
	d _p (nm)	27.7 ± 3.1	23.8 ± 3.5
M2	N (cm ⁻³)	227.2 ± 169.4	136.9 ± 9.9
	σ	1.37 ± 0	1.37 ± 0
	d _p (nm)	50.6 ± 4.1	46.4 ± 5.6
M3	N (cm ⁻³)	167.3 ± 108.7	61.4 ± 58.4
	σ	1.36 ± 0.01	1.35 ± 0.02
	d _p (nm)	101.6 ± 7.7	102.8 ± 8.4
M4	N (cm ⁻³)	44.7 ± 40.7	9.2 ± 6.2
	σ	1.37 ± 0.05	1.39 ± 0.04
	d _p (nm)	216.4 ± 17.9	240.3 ± 12.1

Acknowledgement

HyMeX SOP1 was supported by CNRS, Météo-France, CNES, IRSTEA, INRA through the large interdisciplinary international program MISTRALS (Mediterranean Integrated Studies at Regional And Local Scales) dedicated to the understanding of the Mediterranean Basin environmental process (<http://www.mistrals-home.org>). We also would like to thank SAFIRE for their support during instrument integration on the French ATR-42 and HYMEX SOP1 campaign execution.

Index des figures

Figure 2-1 Classifications usuelles pour l'étude de la taille des particules d'aérosol.....	17
Figure 2-2 Schéma simplifié en deux étapes du processus de formation de nouvelles particules.....	20
Figure 2-3 Pollution et santé : une problématique mondiale. a) Nombre de jours d'espérance de vie perdus en Europe par exposition aux PM _{2.5} en 2005 ; b) Les taux de pollution record à Pékin font régulièrement la une de l'actualité (Trafic à Pékin le 23 janvier 2013, photo Jason Lee, Reuters ; Port du masque le 2 mai 2013, photo Kim Kyung Hoon, Reuters.).....	23
Figure 2-4 Principaux forçages impactant le bilan radiatif terrestre (GIEC, 2013).....	26
Figure 2-5 Impacts conjoints 1) des politiques de réduction des émissions de particules et de SO ₂ et 2) de l'augmentation des concentrations en BCOV et DMS due au réchauffement climatique sur le forçage total lié aux particules d'aérosol.	28
Figure 2-6 Variation de l'énergie libre ΔG associée à la formation d'un embryon en fonction du diamètre de l'embryon.....	30
Figure 2-7 Schéma des étapes de croissance d'un embryon impliquant des composés organiques.	43
Figure 2-8 Mécanismes de réaction envisagés entre les alcènes et l'acide sulfurique (Zhang and Wexler, 2002).	44
Figure 2-9 Evolution du rapport de saturation nécessaire à la croissance d'un embryon en fonction du diamètre de l'embryon, avec et sans prise en compte du phénomène d'adsorption.	45
Figure 3-1 Schéma de fonctionnement d'un DMA cylindrique.....	53
Figure 3-2 Schéma de fonctionnement de l'AIS et du NAIS.	54
Figure 3-3 Schéma de fonctionnement du PSM.....	57
Figure 3-4 Illustration des différents types d'évènements : a) type Ia , b) type Ib, c) type II et d) bump.....	60
Figure 3-5 Détermination du GR par la méthode des maxima. a) Détermination du temps d'obtention des maxima de concentration dans chaque canal de taille. b) Régression linéaire sur les couples temps-diamètre dont la pente correspond au GR. c) Visualisation de la croissance des particules dans la première classe de taille sur le spectre dimensionnel.	62
Figure 4-1 Fréquences mensuelles moyennes d'obtention de jours avec ou sans évènement de FNP et de jours indéfinis au PDD entre Février 2007 et Février 2012.....	68
Figure 4-2 Evolution de la température (figure supérieure) et de la concentration en carbone suie (figure inférieure) durant la période d'étude. L'absence de valeurs de BC durant la période 3 est due à une panne instrumentale. Les lignes pointillées et les valeurs chiffrées associées apposées sur la figure correspondent aux moyennes calculées pour les 3 sous périodes 1, 2 et 3.	70
Figure 4-3 Hauteur de la CLA dérivée des mesures LIDAR (points noirs). La ligne pointillée rouge correspond à l'altitude du PDD.	71
Figure 4-4 Variations moyennes des taux de formation chargés et total pour les embryons de 1.5 et 3 nm de diamètre. Seules les heures de jour sont représentées sur la figure.....	72

Figure 4-5 Exemples d'évènements de FNP multiples a) consécutifs le 6 Mai 2012 et b) séparés le 22 Mars 2012 à Chacaltaya.	75
Figure 4-6 Fréquences mensuelles d'observation d'évènements de FNP en fonction du nombre d'évènements observés par jour.	76
Figure 4-7 Variations mensuelles du type d'évènement identifié pour les évènements simples et les évènements placés en première position dans le cas d'évènements multiples. Le nombre total de jours d'évènements détectés chaque mois est donné en haut de la figure....	76
Figure 4-8 Taux de formation médians a) des particules totales et b) chargées de 2 nm observés pour les évènements simples et les évènements placés en première position lors d'évènements multiples. Les extrémités inférieure et supérieure des barres d'erreurs correspondent au premier et troisième quartile, respectivement. Le nombre d'évènements inclus dans les statistiques est indiqué pour chaque mois en haut de la figure.	77
Figure 4-9 IIN médians ou moyens calculés pour des stations d'altitude représentés en fonction de l'altitude.	79
Figure 4-10 Variations mensuelles du taux de croissance médian des particules pour les trois intervalles de diamètres 1.5-3 nm, 3-7 nm et 7-20 nm pour les évènements simples et les évènements placés en première position lors d'évènements multiples. Les extrémités inférieure et supérieure des barres d'erreurs correspondent au premier et troisième quartile, respectivement.	80
Figure 4-11 Représentation de l'ensemble des trajectoires des vols réalisés entre le 11 Septembre et le 5 Novembre 2012 durant la campagne HYMEX.	85
Figure 4-12 Méthode de filtrage pour la détection visuelle des points de mesure obtenus au-dessus de la terre. Les points bleus sont situés une distance de 1000 ± 50 m de la position de l'avion.	86
Figure 4-13 Statistiques concernant la détection de concentration a) N_{5-10} et b) N_{10-20} significatives pour différents créneaux d'altitude et différentes plages horaires. Le nombre total de points de mesure correspondant à chaque couple heure/altitude est indiqué sur la droite de chacune des figures.	86
Figure 4-14 Profils de concentration N_{5-10} obtenus lors des sondages verticaux effectués par l'avion au-dessus de la mer. Les points noirs correspondent aux concentrations inférieures au seuil de 175 cm^{-3} et les concentrations supérieures au seuil sont indiquées par l'échelle de couleur. Les étoiles roses indiquent la hauteur de couche limite obtenues par ECMWF. Les profils obtenus au cours de phases d'atterrissage ou de décollage sont repérés par un carré noir.	87
Figure 4-15 Illustration de la méthode de classification des masses d'air échantillonnées le long de la trajectoire de vol (points noirs). Les lignes rouges délimitent les différents secteurs géographiques définis pour la classification.	89
Figure 4-16 Reconstruction des distributions en taille de particules mesurées par le SMPS à partir des paramètres moyens des modes obtenus lors de l'analyse individuelle de chaque distribution en fonction de l'altitude et de l'heure.	91
Figure 4-17 Evolution de la concentration du mode nucléation en fonction de l'heure et de l'altitude.	93
Figure 4-18 Evolution du diamètre du mode nucléation en fonction de l'heure et de l'altitude.	93

Figure 4-19 Localisation des valeurs de N_{5-10} significatives détectées durant HYMEX en fonction de l'origine des masses d'air. Les valeurs de N_{5-10} sont indiquées par l'échelle de couleur.	94
Figure 4-20 Spectres dimensionnels des particules mesurés par SMPS aux stations de Ersa et Cap Es Pinar sur l'ensemble de la campagne de mesure. Les épisodes de FNP identifiés sont indiqués sur les spectres.	95
Figure 4-21 Rétro trajectoires des masses d'air ayant atteint les deux sites de mesure au cours de la première période de FNP observée entre le 04 et le 09 Juillet.	97
Figure 4-22 Rétro trajectoires des masses d'air ayant atteint les deux sites de mesure au cours de la deuxième période de FNP observé entre le 27 Juillet et le 03 Août.	98
Figure 4-23 Rétro trajectoires des masses d'air ayant atteint les deux sites de mesure au cours de la troisième période de FNP observé entre le 09 et le 12 Août.	99
Figure 4-24 Concentration en particules de diamètre compris entre 3 et 10 nm (N_{3-10}) sur la trajectoire du vol 51. Seules les valeurs de N_{3-10} au-dessus du seuil sont représentées, et indiquées par l'échelle de couleur. Les points de petite taille correspondent à la portion de vol réalisée à basse altitude (~215 m) alors que les points de grosse taille indiquent une altitude supérieure (~3400 m).	100
Figure 4-25 Distributions en taille de particules mesurées par SMPS le 30 Juillet durant les périodes sélectionnées du vol 51. La couleur des distributions est liée à la position de l'avion, indiquée sur la Figure 4-27.	101
Figure 4-26 En traits pleins : rétro trajectoires des masses d'air échantillonnées le long de la trajectoire de l'avion toutes les dix minutes (représentée en noir) ; en traits pontillés : retro trajectoires des masses d'air ayant atteint la station dans le même temps, à 13h00, 14h00 et 15h00.	101
Figure 4-27 Code couleur indiquant la position de l'avion lors de l'obtention des distributions en taille présentées sur la Figure 4-26.	102
Figure 4-28 Diamètre et concentration des modes représentatifs des distributions en taille mesurées par SMPS durant le vol 51 du 30 Juillet.	102
Figure 4-29 Concentration en particules de diamètre compris entre 3 et 10 nm (N_{3-10}) sur la trajectoire du vol 52. Seules les valeurs de N_{3-10} au-dessus du seuil sont représentées, et indiquées par l'échelle de couleur.	103
Figure 4-30 En traits pleins : rétro trajectoires des masses d'air échantillonnées le long de la trajectoire de l'avion toutes les dix minutes (représentée en noir) ; en traits pointillés : retro trajectoires des masses d'air ayant atteint la station dans le même temps, à 13h00, 14h00 et 15h00.	104
Figure 4-31 Distributions en taille de particules mesurées par SMPS le 30 Juillet durant les périodes sélectionnées du vol 52. La couleur des distributions est liée à la position de l'avion, indiquée sur la Figure 4-32.	104
Figure 4-32 Code couleur indiquant la position de l'avion lors de l'obtention des distributions en taille présentées sur la Figure 4-31.	105
Figure 4-33 Diamètre et concentration des modes représentatifs des distributions en taille mesurées par SMPS durant le vol 52 du 1er Août.	105
Figure 4-34 Rapport des valeurs des paramètres des modes obtenus à bord de l'ATR-42 sur les valeurs obtenues au sol.	106

Figure 4-35 Evolution temporelle des concentrations en particules de diamètre compris entre 11 et 15 nm (N_{11-15}), 15 et 20 nm (N_{15-20}) et 20 et 25 nm (N_{20-25}) pour la journée du 05 Juillet.	107
Figure 4-36 Evolution des distributions en taille des particules mesurées par le SMPS et moyennées sur 1h entre 08h00 et 18h00 aux deux stations (05 Juillet).	108
Figure 4-37 Evolution temporelle des paramètres des modes (diamètre, concentration) et de leur contribution relative (05 Juillet).	109
Figure 4-38 Rétro trajectoires des masses d'air échantillonnées à Cap Es Pinar le 5 Juillet lors de l'obtention du maximum de la concentration en particules de 20 nm (t_{max}), 1h et 2h avant, et 1h et 2h après. Le lieu de déclenchement de la nucléation estimé à partir de GR_{15-25} et de la rétro trajectoire de la masse d'air échantillonnée à t_{max} est indiqué sur la carte.	110
Figure 4-39 Rétro trajectoires des masses d'air échantillonnées à Ersa le 05 Juillet lors de l'obtention du maximum de la concentration en particules de 20 nm (t_{max}), 1h et 2h avant, et 1h et 2h après. Le lieu de déclenchement de la nucléation estimé à partir de GR_{15-25} et de la rétro trajectoire de la masse d'air échantillonnée à t_{max} est indiqué sur la carte.	111
Figure 4-40 Evolution temporelle des concentrations en particules de diamètre compris entre 11 et 15 nm (N_{11-15}), 15 et 20 nm (N_{15-20}) et 20 et 25 nm (N_{20-25}) pour la journée du 29 Juillet.	112
Figure 4-41 Evolution des distributions en taille des particules mesurées par le SMPS et moyennées sur 1h entre 08h00 et 18h00 aux deux stations (29 Juillet).	112
Figure 4-42 Evolution temporelle des paramètres des modes (diamètre, concentration) et de leur contribution relative (29 Juillet).	113
Figure 4-43 Rétro trajectoires des masses d'air échantillonnées à Cap Es Pinar le 29 Juillet lors de l'obtention du maximum de la concentration en particules de 20 nm (t_{max}), 1h et 2h avant, et 1h et 2h après. Le lieu de déclenchement de la nucléation estimé à partir de GR_{15-25} et de la rétro trajectoire de la masse d'air échantillonnée à t_{max} est indiqué sur la carte.	114
Figure 4-44 Rétro trajectoires des masses d'air échantillonnées à la station le 29 Juillet lors de l'obtention du maximum de la concentration en particules de 20 nm (t_{max}), 1h et 2h avant, et 1h et 2h après. Le lieu de déclenchement de la nucléation estimé à partir de GR_{15-25} et de la rétro trajectoire de la masse d'air échantillonnée à t_{max} est indiqué sur la carte.	115
Figure 4-45 Evolution temporelle des concentrations en particules de diamètre compris entre 11 et 15 nm (N_{11-15}), 15 et 20 nm (N_{15-20}) et 20 et 25 nm (N_{20-25}) pour la journée du 09 Août.	115
Figure 4-46 Evolution des distributions en taille des particules mesurées par le SMPS et moyennées sur 1h entre 08h00 et 18h00 aux deux stations (09 Août).	116
Figure 4-47 Evolution temporelle des paramètres des modes (diamètre, concentration) et de leur contribution relative (09 Août).	116
Figure 4-48 Rétro trajectoires des masses d'air échantillonnées à Cap Es Pinar le 09 Août lors de l'obtention du maximum de la concentration en particules de 20 nm (t_{max}), 1h et 2h avant, et 1h et 2h après. Le lieu de déclenchement de la nucléation estimé à partir de GR_{15-25} et de la rétro trajectoire de la masse d'air échantillonnée à t_{max} est indiqué sur la carte.	117
Figure 4-49 Rétro trajectoires des masses d'air échantillonnées à Ersa le 09 Août lors de l'obtention du maximum de la concentration en particules de 20 nm (t_{max}), 1h et 2h avant, et 1h et 2h après. Le lieu de déclenchement de la nucléation estimé à partir de GR_{15-25} et de la rétro trajectoire de la masse d'air échantillonnée à t_{max} est indiqué sur la carte.	118
Figure 5-1 Variations mensuelles de la concentration en embryons chargés (0.8 – 1.9 nm). La ligne rouge représente la médiane mensuelle, les extrémités inférieure et supérieure du	

rectangle bleu représentent le 1 ^{er} et le 3 ^{ème} quartile, respectivement, et les extrémités des lignes noires représentent le 10 ^{ème} et le 90 ^{ème} percentile.....	122
Figure 5-2 Variation journalière de la concentration en embryons positifs selon la saison pour les jours a) avec évènement de FNP et b) sans évènement. La ligne rouge représente la médiane mensuelle, les extrémités inférieure et supérieure du rectangle bleu représentent le 1 ^{er} et le 3 ^{ème} quartile, respectivement, et les extrémités des lignes noires représentent le 10 ^{ème} et le 90 ^{ème} percentile.....	123
Figure 5-3 Résultat du test de Mann – Whitney appliqué aux concentrations en embryons positifs mesurées les jours avec et sans évènement de FNP séparément pour chaque saison. Les carrés sont coloriés lorsque pour l’heure correspondante l’hypothèse nulle d’échantillons présentant des médianes différentes ne peut être rejetée avec un seuil de 5%.	124
Figure 5-4 Résultat du test de Mann – Whitney appliqué aux concentrations en embryons négatifs mesurées les jours avec et sans évènement de FNP séparément pour chaque saison. Les carrés sont coloriés lorsque pour l’heure correspondante l’hypothèse nulle d’échantillons présentant des médianes différentes ne peut être rejetée avec un seuil de 5%.	125
Figure 5-5 Variation journalière du diamètre du mode des embryons positifs selon la saison pour les jours a) avec évènement de FNP et b) sans évènement. La ligne rouge représente la médiane mensuelle, les extrémités inférieure et supérieure du rectangle bleu représentent le 1 ^{er} et le 3 ^{ème} quartile, respectivement, et les extrémités des lignes noires représentent le 10 ^{ème} et le 90 ^{ème} percentile.....	126
Figure 5-6 Résultat du test de Mann – Whitney appliqué aux diamètres du mode des embryons positifs obtenus les jours avec et sans évènement de FNP séparément pour chaque saison. Les carrés sont coloriés lorsque pour l’heure correspondante l’hypothèse nulle d’échantillons présentant des médianes différentes ne peut être rejetée avec un seuil de 5%.	126
Figure 5-7 Résultat du test de Mann – Whitney appliqué aux diamètres du mode des embryons négatifs obtenus les jours avec et sans évènement de FNP séparément pour chaque saison. Les carrés sont coloriés lorsque pour l’heure correspondante l’hypothèse nulle d’échantillons présentant des médianes différentes ne peut être rejetée avec un seuil de 5%.	127
Figure 5-8 Taux d’ionisation des embryons positifs dérivé de l’équation régissant l’évolution de la concentration en embryons positifs (Q_{calc}) en fonction du taux d’ionisation calculé à partir de la concentration en ^{222}Rn et du rayonnement externe (Q_{mes}). Différents symboles sont utilisés pour les jours avec et sans évènement de FNP et la couleur des marqueurs correspond à l’heure de la mesure.	132
Figure 5-9 Variation journalière des concentrations en embryons neutres et chargés pour les jours avec et sans évènements de FNP.....	134
Figure 5-10 Illustration de la corrélation entre les concentrations en acide sulfurique mesurées et les valeurs issues du proxy ajusté sur les mesures.	137
Figure 5-11 Comparaison des concentrations en acide sulfurique issues des mesures de l’Api-ToF et des différents proxys.....	138
Figure 5-12 Evolution de la concentration en acide sulfurique durant la période d’étude. Les valeurs de BC manquantes sont dues à une panne instrumentale. Les lignes pointillées et les	

valeurs chiffrées associées apposées sur la figure correspondent aux moyennes calculées pour les 3 sous périodes 1, 2 et 3.	139
Figure 5-13 Correspondance entre la concentration en embryons et la concentration en acide sulfurique pour les jours avec et sans évènement de FNP.	140
Figure 5-14 a) Fréquence de FNP et b) nombre d'évènements de FNP détectés par jour en fonction du parcours des masses d'air. L'étoile marque la position du site de mesure et les lignes noires délimitent les différents secteurs utilisés pour l'étude de l'origine des masses d'air (océanique, continentale, Amazonienne et locale).	142
Figure 5-15 Lieu d'initiation du processus de FNP dans les masses d'air océaniques avant détection à la station de mesure.	143
Figure 5-16 Taux de formation des particules de 2 nm : a) total, b) positif et c) négatif.	144
Figure 5-17 Taux de croissance des particules sur la gamme de diamètre a) 1 – 3 nm, b) 3 – 7 nm et c) 7 – 20 nm.	145
Figure 5-18 Evolution de la concentration en chlorophylle-a dans chaque mésocosme.	146
Figure 5-19 Dispositif instrumental déployé pour la mesure in-situ des propriétés de l'atmosphère de chaque mésocosme.	146
Figure 5-20 Evolution de la concentration totale en particules mesurée par le SMPS (14 – 660nm), de la concentration en particules comprises entre 1 et 14nm et de la concentration en iode en phase particulaire. Afin de faciliter la lecture de la figure, la même limite supérieure a été choisie pour les trois axes verticaux et les valeurs supérieures à cette limite ont été indiquées pour la figure centrale. Les valeurs présentées sont des valeurs moyennes calculées entre 07h00 et 19h00, heure locale.	147
Figure 5-21 Corrélation entre la concentration en iode et la concentration en particules dans le mésocosme B pour la journée du 19 Mai entre 07h00 et 19h00.	148
Figure 5-22 Comparaison des valeurs de CS obtenues au cours des études menées dans le cadre de cette thèse avec les valeurs issues des travaux de Manninen et al. (2010) concernant des sites caractérisés par des altitudes et des environnements variés. Pour les résultats de la campagne HYMEX, il est indiqué la plage d'altitude à laquelle correspond la valeur. En outre, toutes les valeurs indiquées sont des médianes, à l'exception des valeurs concernant l'étude du PDD en FT qui sont des moyennes.	150
Figure 5-23 Corrélation entre la concentration en embryons et la valeur du puits de condensation en fonction de la charge des embryons et de l'occurrence ou non d'un évènement de FNP.	151
Figure 5-24 Variations du CS médian avec l'altitude dans les masses d'air d'ouest. Les extrémités inférieure et supérieure des barres d'erreur représentent respectivement le 1 ^{er} et le 3 ^{ème} quartile.	152
Figure 5-25 Reconstruction des spectres SMPS à partir des paramètres des 4 modes identifiés pour chaque spectre dans les masses d'air d'ouest au-dessus de 2000 m. La couleur des spectres indique le temps passé par la masse d'air au-dessus de la mer avant d'avoir été échantillonnée au niveau de l'avion.	153
Figure 5-26 Concentration en particules de diamètre compris entre a) 5 et 10 nm et b) 10 et 20 nm en fonction du temps passé par la masse d'air au-dessus de la mer avant échantillonnage par l'avion. Les points bleus correspondent aux spectres présentant un mode nucléation dominant sur la Figure 5-25.	154

Figure 6-1 Illustration de la classification des événements de type I en fonction de leur contribution à la formation de CCN. Jusqu'à 20 nm, le spectre dimensionnel est issu des mesures du NAIS ; pour les diamètres supérieur il est issu des mesures du SMPS. a) On observe une contribution claire de la FNP à l'augmentation de la concentration en particules pour les diamètres excédant 100 nm ; b) La croissance des particules n'excède pas 50 nm ; c) La FNP ne contribue pas à la formation des CCN (le premier diamètre seuil de 50 nm n'est pas atteint) ; d) Il est difficile de distinguer la contribution de l'évènement du jour étudié, de celle de l'évènement du jour précédent : jour classé comme indéfini. Les lignes noires représentent les trois diamètres d'activation choisis dans cette étude : 50 nm, 80 nm et 100 nm.	158
Figure 6-2 Détermination des temps et des concentrations de référence utilisés pour le calcul des augmentations absolue et relative des concentrations en CCN dues à la FNP. N_{50} (respectivement N_{80} et N_{100}) désigne la concentration en particules de diamètre supérieur à 50 nm (respectivement 80 et 100 nm) et pour chaque diamètre d'activation, t_{init} et t_{fin} désignent les temps d'obtention des concentrations de référence initiale et finale.	159
Figure 6-3 Estimation de la contribution moyenne de la FNP à la formation de CCN en fonction des saisons pour les différents diamètres d'activation. a) Augmentation absolue du nombre de CCN. b) Augmentation relative du nombre de CCN, définie comme étant le rapport de l'augmentation absolue sur la concentration initiale mesurée juste avant le début de la FNP.	161
Figure 6-4 Variations journalières moyennes de la concentration en CCN pour les jours sans événement de FNP (panel supérieur) et avec événement de type I (panel intermédiaire) pour obtenir une estimation plus juste de la contribution de la FNP à la formation de CCN (panel inférieur).	164
Figure 7-1 Composition des embryons chargés détectés au PDD le 03 Février 2012 à 12 :0 UTC.....	173

Bilan des activités scientifiques

Cursus Universitaire

- 2006-2008 : Classes Préparatoires aux Grandes Ecoles, Maths Physique Sciences de l'Ingénieur ;
- 2008-2009 : Licence de Physique, Mention Physique Chimie ;
- 2009-2010 : Maîtrise de Physique, spécialité Physique Subatomique ;
- 2010-2011 : Master de Physique, spécialité Physico-Chimie de l'Atmosphère et du climat.

Participation à des campagnes de mesure durant la thèse

- Campagne de mesure intensive au puy de Dôme, avec en particulier le déploiement de l'AMS communautaire et d'un Api-Tof pour la caractérisation de la composition chimique des embryons chargés (Janvier – Février 2012) ;
- Expérience sur la nucléation de COV biogéniques dans CESAM (Mars 2012) ;
- Projet PIREP pour l'étude de la nucléation dans les échappements d'un moteur diesel, en aval d'un filtre à particules (Mai 2012) ;
- Projet Medsea pour la caractérisation en mésocosmes des échanges mer-atmosphère dans le cadre de l'acidification des océans, Calvi, Corse (Juin 2012) ;
- Projet SAM pour l'étude en chambre de simulation (Lyon, Novembre – Décembre 2012) et en atmosphère semi contrôlée (mésocosmes, Calvi, Mai 2013) de la nucléation en atmosphère marine dans le cadre d'une augmentation artificielle de l'activité biologique de l'eau.

Participation à des workshop/école d'été

- Ecole d'été : Formation and growth of atmospheric aerosols, Hyytiälä, Finlande, Août 2012;
- PSM user meeting, organisé par la société AIRMODUS, Hyytiälä, Finlande, Août 2012;
- Workshop sur la nucléation et la formation de nouvelles particules, Hyytiälä, Finlande, Août 2012 (présentation d'un poster);
- ACTRIS WP3 Technical Meeting, Leipzig, Allemagne, Octobre 2012;
- ACTRIS 4th General Meeting, Clermont-Ferrand, Juin 2014 (presentation d'un poster).

Liste des publications

E. Asmi, E. Freney, M. Hervo, D. Picard, C. **Rose**, A. Colomb and K. Sellegri: Aerosol Cloud Activation in summer and winter at puy de Dôme high altitude site in France, Atmos. Chem. Phys., 12, 11589-11607, 2012.

C. Rose, J. Boulon, M. Hervo, H. Holmgren, E. Asmi, M. Ramonet, P. Laj and K. Sellegri: Long-term observations of cluster ion concentration, sources and sinks in clear sky conditions at the high-altitude site of the puy de Dôme, France, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 11573-11594, 2013.

H. Holmgren, K. Sellegri, M. Hervo, **C. Rose**, E. Freney, P. Villani and P. Laj: Hygroscopic properties and mixing state of aerosol measured at the high altitude site puy de Dôme (1465 m a.s.l.), France, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 9537-9554, 2014.

C. Rose, K. Sellegri, E. Asmi, M. Hervo, E. Freney, H. Junninen, J. Duplissy, M. Sipilä, J. Kontkanen, K. Lehtipalo and M. Kulmala: Major contribution of neutral clusters to new particle formation in the free troposphere, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 14, 18355-18388, 2014.

A. N. Schwier, **C. Rose**, E. Asmi, A.M. Ebling, W.M. Landing, S. Marro, M.-L. Pedrotti, A. Sallon, F. Iuculano, S. Agusti, A. Tsiola, P. Pitta, J. Louis, C. Guieu, F. Gazeau and K. Sellegri: Primary marine aerosol emissions from the Mediterranean Sea during pre-bloom and oligotrophic conditions: correlations to seawater chlorophyll-a from a mesocosm study, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 14, 26187-26230, 2014.

C. Rose, K. Sellegri, F. Velarde, I. Moreno, M. Ramonet, K. Weinhold, M. Andrade, A. Wiedensohler and P. Laj: Multiple daytime nucleation events at the high altitude station of Chacaltaya (5240 m a.s.l.), Bolivia, *Atmos. Environ.*, 102, 18-29, 2015.

Activités de vulgarisation scientifique

- Monitorat;
- Visite de la station de mesure du puy de Dôme pour des scolaires et dans le cadre de la Fête de la science pour un large public ;
- Présentation brève des activités de l'observatoire pour l'émission télévisée « Chroniques d'en haut ».

Résumé

La formation de nouvelles particules est un processus complexe à l'origine d'une fraction importante des concentrations en nombre de particules observées dans l'atmosphère. En jouant le rôle de noyau de condensation (CCN) pour la formation des gouttelettes de nuage, les particules issues de ce processus impactent le bilan radiatif terrestre. Fréquemment observée et documentée à basse altitude, la formation de nouvelles particules a plus rarement fait l'objet d'études à haute altitude. L'analyse des données obtenues en 2012 à la plus haute station du monde, Chacaltaya (5240 m, Bolivie) révèle une fréquence d'observation annuelle du processus remarquablement élevée (64%), avec de nombreux événements multiples. Les mesures conduites à la station du puy de Dôme (1465 m, ACTRIS, GAW) qui bénéficie d'un dispositif instrumental rare ont plus particulièrement permis de mettre en évidence le déroulement du processus en troposphère libre. Une analyse complète de l'extension verticale du processus rendue possible grâce aux données aéroportées obtenues au-dessus du bassin Méditerranéen dans le cadre du projet HYMEX (MISTRALS, automne 2012) a montré qu'en plus d'être observé à haute altitude, le processus de formation de nouvelles particules semblait y être clairement favorisé, avec une probabilité d'observation multipliée par 10 au-dessus de 1000 m. De plus, à ces altitudes le processus de formation de nouvelles particules pourrait être une source importante de CCN, comme le suggèrent les résultats obtenus à Chacaltaya, où dans 68% des événements analysés les particules formées atteignent des diamètres suffisants pour jouer le rôle de CCN. La diversité des environnements associés aux bases de données utilisées a également permis d'apporter des éléments relatifs à la compréhension du processus du point de vue de la charge des embryons formés, de l'identité des précurseurs gazeux impliqués et des paramètres atmosphériques influençant le processus. Ces éléments sont déterminants pour une prise en compte optimale du processus de formation de nouvelles particules dans les modèles.

Mots-clés: aérosol, nucléation, croissance, altitude, précurseur

Abstract

New particle formation (NPF) results from a complex sequence of multiple processes and contributes to an important fraction of the total atmospheric aerosol number concentration. After they grow, newly formed particles can act as cloud condensation nuclei (CCN), and thus have indirect effect on the Earth radiative balance through cloud related radiative processes. While NPF has often been observed and studied at low altitudes, the occurrence of the process is poorly documented in the literature for high altitude sites. We report a high annual frequency of the NPF process (64%) at the highest measurement site in the world, Chacaltaya (5240 m, Bolivia), in 2012, with frequent multiple events. At the puy de Dôme station (1465 m, ACTRIS, GAW), the occurrence of NPF in the free troposphere was detected using a unique instrumental setup. A complete analysis of the vertical extension of the NPF process was performed based on airborne measurements conducted above the Mediterranean basin in the frame of the HYMEX project (MISTRALS, September – November 2012). Our observations suggest that NPF could be favored at high altitudes with a probability of occurrence increased by 10 above 1000 m. At these altitudes, NPF could significantly contribute to the production of CCN, since 68% of the analyzed events show particle growth up to CCN sizes at Chacaltaya. The high number of observations recorded in various environments also contributed to improve our knowledge regarding the charge of the nucleated clusters, the identity of the gaseous precursors and the atmospheric parameters influencing the NPF process. This will allow a better parameterization of the NPF process in modelling tools.

Keywords: aerosol, nucleation, growth, high altitude, precursor